
3 3433 06274229 5

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

QUATRIÈME SÉRIE.

1868.

PARIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS
Rue de Seine-Saint-Germain, 10, près l'Institut.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

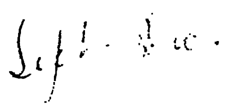
PAR

MM. CHEVREUL, DUMAS, BOUSSINGAULT,
REGNAULT ET WURTZ,

AVEC LA COLLABORATION DE

M. BERTIN.

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XV.



PARIS,

VICTOR MASSON ET FILS, LIBRAIRES,

PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE.

IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,

RUE DE SEINE-SAINT-GERMAIN, 10, PRÈS L'INSTITUT.

1868

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

RECHERCHES

SUR

LES COURANTS SECONDAIRES ET LEURS APPLICATIONS;

PAR M. GASTON PLANTÉ.

Mémoire présenté à l'Académie des Sciences le 22 juin 1868.

La découverte des courants secondaires faite par Ritter, vers l'année 1805, en soumettant à l'action du courant d'une pile voltaïque une autre pile composée de disques de cuivre séparés par des rondelles de drap imbibés d'une dissolution saline, a eu, pour les progrès de l'électricité, d'importantes conséquences.

En 1826, M. de la Rive observa la production de courants du même genre dans les voltamètres à électrodes de platine servant à la décomposition de l'eau. Ces courants furent considérés d'abord comme dus à un état moléculaire particulier communiqué par l'électricité.

M. Becquerel en expliqua le premier l'origine par la présence d'éléments acides, alcalins ou gazeux sur les lames (1). Il démontra, en outre, que ces courants constituaient l'une

(1) *Traité d'Électricité*, en 7 volumes, t. III, p. 107, et t. V, 2e Partie, p. 12.

des causes les plus influentes d'affaiblissement des piles voltaïques, et parvint à les neutraliser d'une manière complète, dans la première pile à courant constant, qu'il construisit en 1829 ([1]). En ajoutant au couple de Volta, un second liquide séparé du premier par une cloison poreuse, et choisissant ce liquide de manière à ce qu'il pût absorber le gaz ou le produit déposé sur l'élément électro-négatif, M. Becquerel a non-seulement annulé la cause du développement du courant secondaire, mais il a introduit à l'intérieur du couple une autre action chimique, par suite, une nouvelle source de force électromotrice, concordant avec celle qui est fournie par l'oxydation de l'élément électropositif, pour accroître l'intensité du courant voltaïque. Toutes les piles à courant constant qui ont été construites, depuis cette époque, reposent sur ce principe de la destruction du courant secondaire, et c'est ainsi que la connaissance de ces phénomènes a contribué à faciliter les moyens de production de la force électrique et à multiplier ses applications.

Le courant secondaire observé par M. de la Rive dans l'électrolyse de l'eau (désigné sous le nom de *courant de polarisation*) a été plus tard l'objet des travaux d'un assez grand nombre de physiciens, et notamment de MM. Matteucci, Schœnbein, Grove, Faraday, Wheatstone, Edmond Becquerel, Svanberg, Lenz et Saweljew, Buff, Poggendorff, Beetz, du Moncel, Gaugain, etc. Cette énumération montre assez l'importance qui a été attachée, avec raison, à l'étude des courants secondaires. Parmi les résultats les plus intéressants obtenus, on peut citer les courants observés par M. Matteucci avec des lames de platine plongées préalablement dans les gaz oxygène et hydrogène, et les piles à gaz formées par M. Grove en réunissant un certain nombre d'éléments ainsi constitués.

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XLI, p. 23 et suiv.

En 1859, M. Jacobi communiqua à l'Académie des Sciences [1] l'application qu'il avait faite, dès l'année 1847, du courant secondaire produit par des lames de platine immergées dans l'eau acidulée, et traversées par un courant principal, pour neutraliser les effets persistants des courants électriques lancés dans des circuits télégraphiques souterrains imparfaitement isolés. En mettant dans le circuit principal un certain nombre de couples secondaires de platine, et disposant les communications de manière à faire traverser la ligne souterraine, aussitôt après chaque émission du courant principal, par le courant inverse développé dans les couples secondaires, M. Jacobi réussit à annuler la charge conservée par la ligne, et qui tendait à confondre ou à retarder la transmission des signaux. Il appliqua le même principe à des circuits télégraphiques, d'un isolement trop parfait, qui présentaient des accidents analogues, et proposa de faire usage de ces courants pour combattre les effets produits sur les lignes aériennes par les perturbations atmosphériques.

Dans des recherches faites, en 1859, sur les courants secondaires développés par des électrodes de divers métaux [2], j'avais observé que l'intensité du courant secondaire développé par des électrodes de plomb, mesurée aussitôt après la rupture du courant principal, était très-notablement supérieure à celle d'électrodes de platine ordinaire ou de platine platiné dans les mêmes conditions. Je proposai donc de substituer ce métal au platine dans l'application des courants secondaires faite par M. Jacobi [3]. Il fut reconnu, en effet, que deux simples fils de plomb

---

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XLIX, p. 610; octobre 1859.

(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XLIX, p. 403; septembre 1859. — *Bibliothèque universelle de Genève*, t. VII, p. 292 (1860).

(3) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. L, p. 600; mars 1860.

pouvaient produire un courant inverse capable de détruire la force magnétique d'un électro-aimant portant au contact de son armature 200 grammes ([1]).

Ce courant secondaire si énergique fourni par un voltamètre à électrodes de plomb, après la rupture du courant principal, est dû à deux causes purement chimiques. L'une est la réduction de la couche de peroxyde de plomb formée à la surface de la lame positive pendant le passage du courant principal. Ce peroxyde tend à se réduire au sein de l'eau acidulée en s'emparant de l'hydrogène, et, par suite, à devenir électronégatif, à l'inverse du zinc qui en s'oxydant au sein de l'eau acidulée, dans une pile ordinaire, devient électropositif.

L'autre cause est l'attaque, dans l'eau acidulée par l'acide sulfurique, de la lame de plomb qui a été exposée au pôle négatif de la pile principale. Cette lame s'oxyde à la manière du zinc lui-même, et tend, par conséquent, à devenir électropositive. Une lame de plomb seule, ou réunie à une autre lame de plomb semblable, ne s'attaquerait pas dans l'eau acidulée par l'acide sulfurique, et ne donnerait naissance à aucune force électromotrice, pas plus que le zinc amalgamé dans les mêmes conditions. Mais de même que la liaison du zinc amalgamé avec un autre métal moins attaquable, plongeant également dans l'eau acidulée, ou mieux encore dans un liquide pouvant se combiner avec l'hydrogène, détermine l'attaque du zinc amalgamé, et, par suite, le développement d'un courant, de même la liaison d'une lame de plomb ordinaire avec une lame de plomb peroxydée, qui décompose l'eau en s'emparant de l'hydrogène, détermine l'oxydation de la première lame, et, par suite, le développement d'une force électromotrice énergique. A plus forte raison, cette oxydation de

---

([1]) *Exposé des applications de l'Électricité*, par le Comte Th. du Moncel, t. V, p. 96.

la lame de plomb, liée à l'autre lame peroxydée, est-elle facilitée, si elle est entretenue dans un état métallique parfait par l'hydrogène éminemment réducteur de la pile. Or, ce sont là les conditions d'un voltamètre à électrodes de plomb traversé par un courant principal. Il est même facile de voir que la lame de plomb placée au pôle négatif passe, sous l'influence du courant, de la nuance gris-bleuâtre que présente le plomb exposé à l'air, à une nuance d'un gris blanc très-nettement tranchée.

Telle est la double action chimique qui tend à se produire dans un voltamètre à électrodes de plomb pendant le passage du courant principal, et qui se produit effectivement dès qu'on interrompt ce courant, et qu'on ferme le circuit secondaire.

Si l'on ne fermait pas le circuit secondaire, il se produirait néanmoins une action chimique qu'il est facile de constater sur l'une des électrodes. Le peroxyde de plomb déposé par la pile a une telle tendance à se réduire, qu'il s'empare de l'hydrogène de l'eau, alors même qu'il n'est pas relié à une autre lame métallique pour former un couple. On voit, en effet, en abandonnant à lui-même un fil de plomb, parfaitement peroxydé par la pile, qu'il devient le siége d'un léger dégagement de gaz pendant un certain temps. Il se produit là une réaction exactement inverse de celle de l'attaque du zinc ordinaire, avec dégagement d'hydrogène, dans l'eau acidulée.

L'action des peroxydes métalliques, comme s'emparant de l'hydrogène transporté sur l'élément électronégatif des piles, avait été, du reste, observée par M. Becquerel, et M. de la Rive avait obtenu, à l'aide du peroxyde de plomb en poudre tassé autour du platine ou du charbon, un couple d'une intensité supérieure à celle des couples de Grove ou de Bunsen.

Ces faits présentent aujourd'hui d'autant plus d'intérêt, que l'emploi des substances solides, oxydes ou sels, autour

de l'élément électronégatif des couples, tend à se répandre, pour obtenir des piles d'une longue durée et en même temps d'un entretien et d'un transport faciles. Telle est, entre autres, la pile à sulfate de plomb de M. Edmond Becquerel, qui doit à la réduction lente et graduelle de ce sel autour de l'élément négatif, la constance remarquable dont elle jouit (1).

La force électromotrice totale résultant des actions qui viennent d'être mentionnées, comme se produisant dans un voltamètre à électrodes de plomb était utile à connaître. J'ai trouvé, que cette force, mesurée aussitôt après la rupture du courant principal, était approximativement égale à 1,5, celle du couple à acide nitrique étant représentée par 1 (2). Mesurée par M. Edmond Becquerel, pendant son développement sous l'influence même du courant principal, elle a été trouvée égale à 1,41, celle du couple à acide nitrique étant toujours représentée par l'unité (3).

J'ai montré, en 1860 (4) le parti qu'on pouvait tirer de ce courant secondaire fourni par des électrodes de plomb dans l'eau acidulée, pour accumuler, jusqu'à une certaine limite, le travail de la pile voltaïque.

J'ai construit, dans ce but, une pile ou batterie secondaire, d'une très-grande surface, formée de longues et larges lames de plomb enroulées en hélice, séparées par une toile grossière, et plongées dans des bocaux pleins d'eau acidulée au $\frac{1}{10}$ par l'acide sulfurique.

Les *fig.* 1 et 2, *Pl. I*, montrent la disposition d'un couple secondaire de cette nature.

La *fig.* 3 représente une batterie de 9 couples dont la

(1) *Annales du Conservatoire*, p. 293 et 332; octobre 1860.

(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. L, p. 640; mars 1860.

(3) *Annales du Conservatoire*, p. 277; octobre 1860.

(4) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. L, p. 640; mars 1860.

surface totale était de 10 mètres carrés, et associés de manière à former 3 couples de surface triple BBB. En faisant traverser cet appareil par le courant de 5 petits couples de Bunsen, donnant une étincelle à peine visible, j'ai obtenu, au bout de quelques minutes d'action, en fermant le circuit secondaire, une étincelle d'une intensité telle, qu'il aurait fallu, pour en produire une semblable, associer en surface plusieurs centaines d'éléments à acide nitrique de la dimension moyenne que l'on emploie ordinairement pour les expériences d'électricité voltaïque.

Ce résultat, sur lequel je reviendrai plus loin, s'explique en songeant que, par le dépôt d'une couche de peroxyde de plomb sur des lames formant ensemble une très-grande surface, et par leur liaison avec d'autres lames de mêmes dimensions maintenues, au contraire, à l'état métallique par l'hydrogène, on a constitué des couples voltaïques temporaires d'une force électromotrice énergique et d'une très-faible résistance, capable, lorsqu'on ferme le circuit, de fournir, pendant quelques instants, une très-grande quantité d'électricité.

M. Thomsen, de Copenhague, a fait connaître, en 1865 [1], une batterie secondaire (ou de polarisation) basée sur le courant produit par des électrodes de platine platiné, et à l'aide de laquelle il a obtenu une série de courants secondaires assez rapprochés pour fournir un courant continu d'une *tension* supérieure à celle du courant principal. M. Thomsen est parvenu à cet intéressant résultat, en chargeant successivement un certain nombre de couples secondaires de platine platiné à l'aide d'un appareil distributeur du courant principal mis en mouvement, soit par un mécanisme d'horlorgerie, soit par un petit moteur électromagnétique, et maintenant constamment fermé le circuit secondaire, de manière à recueillir

---

(1) *Annalen des Telegraphischen Vereins*, yahr XII; 1865.

le courant de cet ordre engendré, au fur et à mesure, par le passage rapide des deux pôles du courant principal sur les pôles successifs des couples secondaires. Cet appareil a permis de faire fonctionner un récepteur télégraphique, présentant une grande résistance, à l'aide d'un ou deux couples de Bunsen, dont la force électromotrice seule n'aurait pas suffi pour mettre le récepteur en fonction, et remplacer ainsi une centaine d'éléments à sulfate de cuivre. On a pu également obtenir des effets physiologiques, grâce à cette tension communiquée par l'appareil secondaire.

Tel est le résumé rapide des résultats qui ont été obtenus jusqu'ici sur les courants secondaires, au point de vue des applications auxquelles ils peuvent donner lieu. Je me propose de faire connaître aujourd'hui les dispositions nouvelles que j'ai données à la batterie secondaire à électrodes de plomb, les effets de *quantité* et de *tension* qu'elle permet d'obtenir, et les applications qui peuvent en résulter.

BATTERIE SECONDAIRE DE QUANTITÉ.

La première disposition de la batterie secondaire, à électrodes de plomb, décrite plus haut, présentait l'inconvénient d'introduire une résistance additionnelle, analogue à celle des vases poreux des piles ordinaires, et produite par la toile destinée à séparer les électrodes. De plus, le sulfate de plomb, insoluble et mauvais conducteur, formé à la longue par l'action de l'acide sulfurique sur les lames, se trouvait retenu à leur surface; enfin le renouvellement du liquide acidulé entre ces mêmes lames ne pouvait s'opérer que difficilement.

Pour chercher à recueillir le courant secondaire dans de meilleures conditions, j'ai adopté la disposition suivante :

Dans un vase rectangulaire en gutta-percha de 20 centi-

mètres de longueur sur 22 centimètres de hauteur (*fig.* 4, 5 et 6), et muni de rainures latérales en nombre plus ou moins grand suivant la surface que l'on veut donner à la batterie secondaire, on dispose verticalement une série de lames de plomb parallèles très-rapprochées les unes des autres et séparées dans leur milieu par des baguettes de gutta-percha, de manière à ne pouvoir venir au contact les unes des autres. Dans l'appareil représenté, ces lames sont au nombre de six. Les lames de rang pair peuvent être mises en communication avec l'un des pôles de la pile destinée à fournir le courant principal, et toutes les lames de rang impair, avec l'autre pôle, de telle sorte que la série complète des lames de la batterie secondaire ne forme, en réalité, qu'un seul couple, dont toutes les surfaces doubles sont utilisées, à l'exception de celles des lames terminales. Pour réunir ensemble des lames de plomb de rang pair, et de même celles de rang impair, on a soin de laisser à chacune d'elles un prolongement venant ressortir au dehors du vase en gutta-percha. Les prolongements a, b, c des lames de rang pair sont disposés d'un même côté du vase, repliés et fixés par des vis, sur le couvercle du vase, à une large lame de cuivre K communiquant avec l'un des pôles de la pile; les prolongements a', b', c' des lames de rang impair sont disposés de la même manière, d'un autre côté, et fixés également à une large lame de cuivre pouvant communiquer avec l'autre pôle de la pile.

Une fois la batterie montée, le couvercle en gutta-percha est soudé aux bords supérieurs du vase, de manière à ce qu'il ferme hermétiquement. Il porte seulement une ouverture à la partie supérieure, pour pouvoir y introduire ou en retirer l'eau acidulée, et donner une issue aux gaz qui se dégagent pendant l'action du courant principal.

Pour montrer les effets calorifiques que l'on peut produire à l'aide de cette batterie, la lame de cuivre K' (*fig.* 6), qui unit toutes les lames de plomb de rang im-

pair, est mise en contact avec un commutateur M destiné, non à changer le sens du courant principal, mais à mettre cette lame en communication alternative, soit avec la pile principale, par la pince P′, soit avec une pince O serrant l'extrémité d'un fil de platine *f*. L'autre lame K est en communication constante avec une pince semblable R, qui maintient l'autre extrémité du fil et peut être mise, de son côté, en relation, par la pince P, avec la pile principale. Les deux pinces élèvent le fil de platine à une certaine hauteur au-dessus du vase en gutta-percha, et sont mobiles par leur partie inférieure, de manière à pouvoir s'écarter plus ou moins, et serrer un fil de platine d'une longueur plus ou moins grande.

Si l'on fait agir, pendant quelque temps, sur l'appareil ainsi disposé, le courant de deux petits couples, de Bunsen, de 7 centimètres de hauteur, et si à l'aide du commutateur, on interrompt son action pour fermer le circuit secondaire, on obtient l'incandescence, pendant quelques instants, d'un fil de platine de 7 à 8 centimètres environ de longueur et de 1 millimètre de diamètre, résultat qu'il serait impossible de produire avec les petits couples à acide nitrique fournissant le courant principal.

On peut renouveler aisément un grand nombre de fois ces charges et ces décharges de la batterie secondaire.

Pour obtenir des effets plus puissants, il suffit d'augmenter le nombre ou les dimensions des lames de la batterie. Afin que les lames de plomb puissent se maintenir verticalement sans se déformer et sans venir au contact, pour éviter, d'un autre côté, de leur donner une grande épaisseur, et, par suite, un trop grand poids, j'ai adopté de préférence les dimensions de 25 centimètres de longueur sur 25 centimètres de largeur et $\frac{1}{2}$ millimètre d'épaisseur.

La *fig.* 7 représente une batterie secondaire de 20 lames, dont 10 sont positives et 10 négatives; la *fig.* 8, un système de deux batteries associées en *quantité*, par les

lames de cuivre A, A′, comprenant ensemble 40 lames de plomb, et offrant une surface utile de 4 mètres carrés ([1]).

Bien que cette surface soit inférieure à celle de la batterie en hélice construite en premier lieu, cet appareil est d'un usage plus commode, et permet de produire aisément des effets puissants de *quantité*.

On peut porter à l'incandescence des fils de platine d'un fort diamètre, opérer la fusion de petites tiges de fer, d'acier et d'autres métaux, après l'action d'un courant principal qui serait incapable de produire ces effets par lui-même. La *fig.* 9 représente la disposition d'une de ces expériences. Une lame de platine P communique avec l'un des pôles de la batterie secondaire. L'autre pôle aboutit à une lame de cuivre P′, percée d'une ouverture dans laquelle on fait passer la tige du métal dont on veut opérer la fusion. La durée du courant secondaire, quand la batterie a été chargée pendant un temps suffisant, est assez longue pour permettre la fusion complète d'une petite tige d'acier de 10 à 15 centimètres de longueur, qu'on presse à mesure qu'elle fond sur la lame de platine.

On peut produire ces effets, soit en rompant en *a* ou *c* (*fig.* 10), soit en maintenant la communication avec la pile principale M. Comme la pile principale offre une résistance beaucoup plus grande que le circuit extérieur, que d'ailleurs la tension de cette pile est opposée à celle qui est développée dans la batterie secondaire, on n'a pas à craindre la recomposition des électricités au travers de la pile. On peut donc laisser, sans inconvénient, la pile principale dans le circuit de la batterie secondaire, quand on essaye les effets de cette dernière. Elle est ainsi toute prête à fournir une nouvelle charge, dès qu'on rompt le circuit secondaire. On constate facilement la charge prise, même

---

([1]) La surface double immergée de chaque lame est d'environ 10 décimètres carrés.

au bout de quelques instants, par la batterie, en tirant des étincelles qui sont d'une vivacité supérieure à celles de la pile principale, et acquièrent en peu de temps une grande intensité.

La tension de deux éléments à acide nitrique suffit pour mettre en activité une batterie d'une surface quelconque, car il ne faut que vaincre la force électromotrice qui tend à s'y développer, et qui est à peu près égale à celle d'un élément et demi à acide nitrique. Cependant, pour avoir un excédant suffisant de force électromotrice, et obtenir une peroxydation facile des lames positives, il vaut mieux employer trois éléments associés en tension.

Leur surface peut être prise très-petite vis-à-vis de celle de la batterie secondaire; seulement, plus la surface de ces éléments est petite, plus le temps nécessaire pour la charger est long. Il y a même une limite qu'on ne saurait dépasser en prolongeant la durée de la charge. De même qu'on ne peut charger à saturation des batteries d'électrité statique d'une grande surface, à l'aide de machines électriques de très-faibles dimensions, en raison des pertes qui se produisent quand la charge dure un temps trop long, de même ici il y a une source de perte pendant que l'on charge, dans la tendance du peroxyde de plomb à se décomposer spontanément au sein de l'eau acidulée à mesure qu'il se forme. Cette décomposition est d'autant plus facile que la couche est plus mince, plus lentement déposée, de sorte qu'il arrive un moment où l'action du courant principal pour renouveler ou maintenir cette couche à la surface de la lame est équilibrée par la tendance du peroxyde à se décomposer dans le liquide. On obtient alors une sorte de limite de la charge que peut prendre la batterie secondaire traversée par le courant d'une pile donnée ([1]). Aussi

---

([1]) Indépendamment de cette limite, il y a évidemment celle qui résulte de la valeur maximum de la force électromotrice que peuvent développer les électrodes de plomb dans l'eau acidulée, avec la même pile.

convient-il, pour charger dans un temps relativement assez court, une batterie secondaire de la surface dont il s'agit (4 mètres carrés), de prendre des éléments de Bunsen plus grands que ceux qui ont été indiqués précédemment, soit la dimension moyenne, soit le modèle de $0^m,21$ environ de hauteur, sans en augmenter pour cela le nombre.

Pour se rendre compte de l'intensité du courant temporaire fourni par cet appareil, quand il est complétement chargé, et qu'on ferme le circuit secondaire, et le comparer à celle du courant fourni par des couples à acide nitrique, il suffit de connaître sa force électromotrice et sa résistance.

La force électromotrice développée pendant le passage du courant principal a été trouvée, comme on l'a dit plus haut, de 1,4 à 1,5, celle de l'élément de Bunsen étant représentée par 1. J'ai eu l'occasion de la mesurer de nouveau, en opérant à la fois sur 40 couples secondaires, chargés par une méthode que j'indiquerai dans le paragraphe suivant; et comme dans les batteries dont il s'agit, on utilise le courant produit aussitôt après la rupture du courant principal, c'est dans ces conditions que j'ai cherché à mesurer approximativement la force électromotrice inverse développée.

J'ai employé, comme appareil de mesure, la balance électromagnétique, imaginée par M. Becquerel, et qui a permis à M. Edmond Becquerel de déterminer, d'une manière très-précise, les forces électromotrices d'un grand nombre de combinaisons voltaïques ([1]).

Pour fermer le circuit secondaire aussitôt après la rupture du courant principal, je me suis servi d'un petit appareil à bascule analogue au commutateur d'Ampère,

---

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVIII, p. 200 (1856). — *Annales du Conservatoire*, p. 266; octobre 1860.

représenté par la *fig.* 11 et disposé de telle sorte que l'un des arcs *a* touche le mercure des godets dans lesquels il plonge, aussitôt après que l'arc *b* a quitté le mercure des autres godets.

La *fig.* 12 montre la disposition de l'expérience; P est la pile principale, P′ la batterie secondaire, *c* le commutateur, B la balance électromagnétique.

On met d'avance dans l'un des plateaux de la balance un certain poids qui maintient le fléau incliné. La bascule du commutateur est abaissée de manière à faire passer le courant principal dans la batterie secondaire. Quand on juge qu'elle est complétement chargée, on abaisse la bascule dans l'autre sens, de manière à faire traverser les bobines de la balance par le courant secondaire. Si le fléau se relève, et que l'aiguille de la balance dépasse le zéro, on peut en conclure que le courant secondaire a une force électromotrice supérieure à celle qui est indiquée par les poids mis dans la balance. On ajoute de nouveaux poids, et ainsi de suite, jusqu'à ce que l'aiguille indicatrice ne fasse plus qu'un très-léger mouvement pour prendre la position d'équilibre, et que pour un milligramme de plus, par exemple, elle reste au repos.

On arrive ainsi, en renouvelant plusieurs fois l'expérience, à déterminer d'une manière assez approchée la force électromotrice du courant secondaire, dans les premiers instants qui suivent la rupture du courant principal.

J'ai obtenu pour la force électromotrice de 40 couples secondaires à lames de plomb, chargés tous à la fois, comme je l'indiquerai plus loin, par 3 couples de Bunsen seulement, et réunis en tension, au moment de la décharge, une attraction de la balance électromagnétique égale à $9^{gr},450$, ce qui correspond à $0^{gr},2362$ par couple secondaire. La force électromotrice d'un élément de Bunsen, mesurée à l'aide de la même balance, a été trouvée égale à $0^{gr},164$.

Si l'on prend cette force électromotrice pour unité, on en déduit pour celle de l'élément secondaire à lames de plomb le nombre 1,44.

J'ai déterminé approximativement la *résistance* de l'élément secondaire à lames de plomb, par une méthode analogue, en employant encore la balance électromagnétique comme galvanomètre, mais en plaçant deux couples secondaires à lames de plomb dans le circuit dérivé d'un couple à courant constant, et les opposant l'un à l'autre, à l'aide d'un commutateur particulier, au moment de la rupture du courant principal, de manière à ce que leur force électromotrice soit annulée, et que leur double résistance soit seule en jeu. Déterminant ensuite à l'aide d'un rhéostat le nombre de mètres nécessaire pour composer un circuit dérivé d'une résistance égale, produisant le même effet sur la balance, j'ai trouvé ainsi que la *résistance* d'un petit élément secondaire à lames de plomb, de $1^{dq},12$ de surface utile, chargé et prêt à fonctionner, était égale à 27 mètres environ de fil de cuivre de 1 millimètre de diamètre, celle d'un élément de Bunsen, de $1^{dq},36$ de surface utile (hauteur du zinc : $0^{m},07$), mesurée dans les mêmes conditions, étant de 23 mètres environ de fil de cuivre de 1 millimètre de diamètre.

Il résulte de ces déterminations que, pour des surfaces égales, les résistances de l'élément de Bunsen et du couple secondaire à lames de plomb, chargé, ne différeraient pas beaucoup l'une de l'autre.

On peut maintenant se rendre compte de l'intensité du courant temporaire d'une batterie secondaire, vis-à-vis de celle du courant d'une pile de Bunsen. Si la batterie offre une surface de 4 mètres carrés, comme celle qui est représentée (*fig.* 8), en admettant l'égalité des résistances du couple de Bunsen et du couple secondaire à lames de plomb, ce qui, comme on vient de le voir, n'est pas très-éloigné de la vérité, il faudrait, pour avoir une pile de Bunsen,

de même résistance que celle de la batterie, associer, en surface, 50 couples du grand modèle des laboratoires, à vans poreux de 21 centimètres de hauteur (surface : 8 décimètres carrés). Mais l'intensité du courant temporaire de la batterie secondaire serait encore supérieure à celle d'une pile de cette surface, puisque la force électromotrice est plus grande dans la proportion de 1,4 ou 1,5 à 1. Il faudrait donc, pour égaler l'intensité de la batterie secondaire, pendant les premiers instants, ajouter encore la moitié environ de la tension d'un couple de Bunsen de même surface; et comme dans le cas d'un circuit extérieur très-court, ou d'une résistance négligeable, on peut remplacer une augmentation de tension par une diminution de résistance équivalente, il faudrait ajouter une vingtaine de couples de 8 décimètres carrés, et employer, en somme, plus de 70 couples de Bunsen, associés en surface, de 21 centimètres de hauteur.

On comprend le parti qu'on peut tirer de cet appareil et les applications auxquelles il peut donner lieu. Il pourra être employé toutes les fois qu'on aura besoin d'un courant temporaire d'une grande intensité, et qu'on voudra produire en particulier des effets de *quantité*, soit calorifiques, soit magnétiques, à l'aide d'une source d'électricité de faible *quantité*. Il permet d'utiliser, sinon tout le travail (car il y a une source de pertes, comme on l'a vu plus haut, et comme cela est d'ailleurs inévitable dans tous les organes de transformation), du moins une partie notable du travail accompli par une pile pendant un certain temps, et peut, par suite, tenir lieu de condensateur pour l'électricité dynamique. Sans doute, les effets ne sont obtenus que par le moyen indirect d'une action chimique; il n'y a pas comme dans l'induction, par exemple, production directe d'un effet physique par une autre action physique, mais le résultat final n'en est pas moins une accumulation de la *force* électrique, qu'on peut utiliser dans des circonstances *données*.

Tel est le cas de l'application de l'électricité à l'art médical désignée sous le nom de *galvanocaustique*. Sans recourir à l'emploi de batteries secondaires de grandes surfaces, une batterie formée seulement de 6 à 8 lames de plomb, mise en activité par deux éléments de Bunsen de petite dimension, suffirait pour porter à l'incandescence des fils ou des pièces de platine destinés à produire des cautérisations.

On verra, dans le chapitre suivant, que, sous une forme différente, la batterie secondaire se prête encore à d'autres applications.

On peut observer enfin avec cet appareil un phénomène qui présente une analogie curieuse, mais seulement apparente, avec le phénomène du résidu de la bouteille de Leyde. La batterie secondaire étant chargée, on ferme le circuit par un fil de platine plus fin que celui qu'elle pourrait rougir dans les conditions ordinaires, soit de $\frac{1}{4}$ à $\frac{1}{2}$ millimètre de diamètre. Ce fil reste incandescent pendant quelque temps. Dès qu'il a cessé de rougir, on rompt le circuit de la batterie et en même temps les communications avec la pile principale. Si l'on attend alors quelques minutes et qu'on referme ensuite le circuit secondaire, le fil de platine rougit de nouveau pendant un instant, bien que la batterie n'ait pas été rechargée par le courant principal.

Ce phénomène s'explique par la production d'un courant inverse dans la batterie secondaire elle-même, pendant qu'elle fonctionne. La lame couverte de peroxyde de plomb se comporte, on le sait, comme l'élément électronégatif, lors de la fermeture du circuit secondaire; l'autre lame, formant l'élément électropositif, tend à s'oxyder elle-même et à fournir un courant inverse du courant secondaire. Il y a donc là une source d'affaiblissement de la batterie pendant qu'elle se décharge. Quand on vient à rompre le circuit, le nouvel oxyde formé tend à se décomposer spontanément, la source d'affaiblissement disparaît; l'effet pri-

mitif produit par le courant principal, persistant encore en raison de la couche plus épaisse de peroxyde formée, redevient prédominant, et l'on s'explique ainsi l'incandescence obtenue de nouveau quand on referme le circuit secondaire.

BATTERIE SECONDAIRE DE TENSION.

Dans un grand nombre d'applications de l'électricité voltaïque, il ne suffit pas que le courant fournisse de la *quantité* d'électricité ; il faut aussi qu'il possède une certaine *tension*.

On a presque toujours un circuit extérieur d'une résistance assez grande que le courant doit franchir pour produire l'effet désiré. C'est le cas des actions à distance, des actions physiologiques, de certaines actions chimiques, des actions mécaniques, telles que le transport de particules incandescentes, qui constituent l'arc voltaïque. Or la batterie secondaire disposée en *quantité*, quelque grande que puisse être sa surface, n'offre, en somme, que la *tension* d'un couple et demi de Grove ou de Bunsen. Il importait donc de chercher à obtenir avec cet appareil des effets de *tension* plus considérables.

On a vu plus haut les résultats déjà obtenus dans cette voie par M. Thomsen, qui, en chargeant les uns après les autres des couples secondaires à électrodes de platine platiné, a pu produire un courant continu, d'une *quantité* inférieure, mais d'une *tension* supérieure à celle du courant principal servant à les charger.

J'ai pensé qu'on pourrait utiliser le courant inverse, si intense, fourni par les électrodes de plomb pour la production d'effets temporaires d'une grande *tension*, et j'ai atteint ce but en disposant les couples secondaires de manière à pouvoir être chargés simultanément en *quantité* et déchargés en *tension*.

La *fig.* 13 représente une batterie secondaire de *tension* de 40 couples basés sur ce principe. Chaque couple secondaire (*fig.* 14 et 15) est formé d'un vase étroit, en gutta-percha, muni de deux rainures, contenant deux lames de plomb de $0^m,20$ sur $0^m,20$ immergées dans l'eau acidulée. Chacune des lames de plomb porte un prolongement venant aboutir à une lamelle de cuivre cc' faisant partie d'un commutateur à bascule représenté en coupe *fig.* 16. Ce commutateur a pour objet, dans l'un de ses mouvements, de réunir tous les couples secondaires en surface, et dans l'autre, de les réunir en *tension*.

La bascule est composée d'un cadre long ABA'B' (*fig.* 13) dont les deux côtés les plus courts sont formés de deux pièces isolantes de bois ou d'ivoire, munies en leur milieu de deux tourillons et pouvant osciller autour de deux points fixes. Le troisième côté du cadre est formé de deux tringles métalliques MM', NN', ayant la longueur de la batterie secondaire, disposées parallèlement l'une à l'autre, et fixées par leurs extrémités aux pièces isolantes composant les deux autres côtés. Le quatrième côté est formé d'une tringle semblable BB', recouverte de gutta-percha, portant à sa surface des parties métalliques isolées de la tringle elle-même, séparées les unes des autres, disposées régulièrement dans toute sa longueur et destinées à établir des communications comme il sera dit ci-après.

Toutes les lamelles de cuivre en relation avec les pôles de rang pair de la batterie sont réunies par des vis à des lamelles *a* (*fig.* 16) fixées à plat au-dessus d'elles et formant ressort. Ces dernières lamelles sont destinées à être pressées par l'une des tringles métalliques MM' de la bascule. Les lamelles de rang impair sont de même en communication avec d'autres lamelles *bb* formant ressort et destinées à être pressées par la seconde tringle de la bascule. Il résulte de cette disposition que les deux tringles métalliques peuvent réunir en surface les couples secondaires et que

tous ces couples se chargeront simultanément si on les met en relation avec un courant principal.

Les lamelles de cuivre fixées à tous les pôles de rang pair et impair se terminent toutes par une partie faisant ressort c' et destinée à recevoir la pression de la troisième tringle isolante garnie de parties métalliques. Ces parties métalliques sont disposées de manière à relier chacune des lames d'un couple secondaire à celle du couple voisin, et, par suite, à réunir toute la pile secondaire en *tension*.

Ainsi, quand on abaisse un côté de la bascule du commutateur, on réunit tous les couples secondaires en surface; en abaissant l'autre côté, on réunit tous les couples en *tension*.

Les deux pôles de la pile principale ne sont pas en communication directe avec les deux lames extrêmes de la pile secondaire. L'un des pôles peut être sans inconvénient en communication constante; mais le circuit n'est fermé qu'au moment où la bascule est abaissée dans le sens de la réunion des éléments secondaires en surface. Pour cela, on fait aboutir l'autre pôle de la pile à une lamelle isolée des autres et ne communiquant métalliquement avec toute la série des lamelles de rang pair, par exemple, que lorsque la bascule est abaissée. On emploie une disposition semblable pour fermer le circuit de la batterie secondaire en *tension*.

Cela posé, pour charger l'appareil, on met en communication avec les pinces HH' les pôles d'une pile principale formée de 3 éléments de Bunsen de $0^{m},15$ à $0^{m},20$ de hauteur et on maintient la bascule abaissée dans le sens indiqué par la figure.

La décomposition de l'eau se produit simultanément dans tous les couples secondaires, et la couche de peroxyde de plomb se développe à la surface de toutes les lames positives. Dans ces conditions, l'appareil fonctionne comme la batterie de *quantité* décrite précédemment et peut produire

les mêmes effets. On obtient des étincelles de *quantité* très-fortes, en fermant et rompant le circuit à l'aide du conducteur DD'. Mais si, au bout d'un certain temps, on abaisse la bascule du commutateur de manière à associer tous les couples secondaires en *tension*, on observe des effets différents. En faisant aboutir les deux conducteurs G, G' à des pinces R, R' (*fig.* 13) serrant un fil de platine de 2 mètres de longueur et de $\frac{1}{4}$ de millimètre de diamètre, ce fil est porté à l'incandescence pendant quelques instants et montre ainsi la *tension* du courant fourni par la batterie secondaire.

Si l'on remplace le fil de platine par un fil de fer ou d'acier d'une longueur un peu moindre, on en obtient immédiatement la fusion.

L'étincelle dans le mercure est extrêmement vive et vaporise ce métal avec une grande facilité.

Si l'on termine les conducteurs G, G' par des cylindres métalliques tenus à la main, on obtient de fortes commotions au moment de la fermeture du circuit secondaire et pendant un certain temps après, en rompant et établissant de nouveau ce circuit.

Bien que les décharges soient de courte durée, des décompositions chimiques qui exigent un courant d'une grande tension, telles que celle de la potasse ou de la soude, peuvent être mises nettement en évidence.

Enfin, on peut produire l'arc voltaïque pendant un court instant, en terminant par des charbons les deux pôles de la batterie secondaire.

On obtient, en un mot, d'une manière temporaire, les mêmes effets que ceux qui seraient produits d'une manière continue, par une pile de 55 à 60 éléments de Bunsen, associés en tension et d'une surface égale à celle des éléments secondaires (8 décimètres carrés environ), puisque, d'une part, les résistances sont à peu près égales, et que, d'autre part, la force électromotrice de 40 couples secondaires à

lames de plomb équivaut à celle de 55 ou 60 couples à acide nitrique.

Parmi les applications qu'on peut faire de cet appareil, il en est une à laquelle il se prête naturellement (car elle n'exige de la part du courant électrique qu'un effet calorifique de courte durée, et répété à certains intervalles) : je veux parler de l'inflammation des mines.

La bobine de Ruhmkorff a été déjà employée dans ce but, et avec succès, par M. du Moncel, en raison de la tension qu'elle produit et de la facilité qui en résulte pour la transmission de ses effets à distance. Mais cette tension est si élevée, qu'elle exige des fils conducteurs parfaitement isolés, et la plus faible solution de continuité dans l'enveloppe isolante, le moindre contact avec le sol suffisent pour donner issue au fluide et empêcher la production de l'étincelle sur le point où elle doit provoquer l'explosion de la mine. La nécessité d'isoler ainsi le circuit d'une manière parfaite devient une source de difficultés dans la pratique.

Aussi a-t-on encore fréquemment recours, pour l'inflammation des mines par l'électricité, au premier moyen qui a été employé, au courant de la pile elle-même produisant l'incandescence d'un petit fil de platine plongé dans la poudre. D'un autre côté, cet effet calorifique, très-facile à obtenir à une faible distance, nécessite, avec un circuit un peu long, l'emploi d'une pile d'un grand nombre d'éléments, dont la manipulation et le transport présentent aussi des inconvénients.

L'emploi de la batterie secondaire aurait ici l'avantage, sur les bobines d'induction, de fournir une tension moins élevée, bien que proportionnée à l'effet qu'on veut produire, et de pouvoir fonctionner, par conséquent, avec un circuit moins bien isolé. Elle aurait également l'avantage, sur l'emploi de la pile seule, de dispenser de la manipulation d'un grand nombre d'éléments.

La batterie secondaire est, en effet, montée une fois pour toutes; elle n'exige pour être mise en activité, quelle que soit la distance à laquelle on veuille produire l'inflammation, qu'une pile principale de 2 éléments.

Comme il ne s'agit de rougir qu'un fil de platine très-fin, la *quantité* d'électricité nécessaire est faible, et les éléments secondaires peuvent être pris d'une très-petite surface. Des lames de plomb carrées, de $0^m,05$ à $0^m,10$ de côté, sont plus que suffisantes. Le nombre des couples secondaires dont on forme l'appareil dépend de la résistance que doit avoir le circuit, c'est-à-dire de la distance à laquelle on se propose d'agir pour produire l'inflammation de la mine. Vingt à quarante éléments et plus peuvent être réunis avec facilité dans un petit espace. Les lames de plomb sont fixées par paires, dans les compartiments étroits d'une petite auge en gutta-percha fermée par un couvercle. Ce couvercle soudé porte seulement une tubulure destinée à donner une issue aux petites quantités de gaz qui se dégagent pendant que la batterie fonctionne.

La forte tension produite par la batterie secondaire à électrodes de plomb permettra peut-être de l'appliquer aussi, dans certains cas, à la thérapeutique.

J'ai construit, dans ce but, l'appareil représenté *fig.* 17, à l'aide duquel on peut obtenir une série de courants discontinus, tels que ceux qui seraient produits par une pile de 50 à 60 éléments de Bunsen, dont on interromprait le courant à l'aide d'un rhéotome, et, par suite, d'une nature différente de ceux que fournissent les appareils d'induction.

La batterie secondaire est semblable à celle de l'appareil pour l'inflammation des mines; le commutateur est construit sur le même principe, à savoir : la charge simultanée de tous les éléments secondaires en *quantité* et leur décharge en *tension*. Il n'en diffère essentiellement qu'en ce que les trois tringles destinées à établir les communications par un système de bascule sont remplacées ici par

deux cylindres qui peuvent être animés d'un mouvement de rotation, de manière à venir frotter contre des languettes de cuivre verticales communiquant avec les pôles de tous les éléments de la batterie secondaire.

L'un de ces cylindres AB, que j'appellerai le cylindre de *quantité*, parce qu'il est destiné à réunir tous les couples de la batterie secondaire en quantité, est formé d'une matière non conductrice ou d'une tige métallique recouverte de gutta-percha. Sur ce cylindre est fixée, dans le sens longitudinal, une lame de cuivre couvrant un quart seulement de sa surface. Une autre lame semblable embrasse le quart opposé de la surface du même cylindre. Les deux autres quarts restent formés par la matière isolante. L'une des parties métalliques frotte, dans toute sa longueur, contre des languettes *a*, *a*, correspondant aux pôles de rang pair de tous les éléments de la batterie secondaire; l'autre, contre des languettes *b*, *b*, correspondant aux pôles de rang impair, et en même temps contre deux languettes extrêmes *d*, *e*, communiquant avec les deux pôles de la pile principale.

Le deuxième cylindre que j'appellerai le *cylindre de tension* CD, parce qu'il est destiné à réunir tous les couples de la batterie secondaire en tension, est formé comme le premier, d'une matière non conductrice ou d'une tringle métallique couverte de gutta-percha. Sa surface est divisée dans le sens de sa longueur, en quatre parties de largeurs inégales. Deux de ces quatre parties, *f*, *g* (*fig.* 18) les plus étroites, égales entre elles et opposées l'une à l'autre, sont remplies par deux séries de quarts d'anneaux métalliques isolés les uns des autres, en nombre égal à celui des couples de la batterie secondaire, et destinés à réunir ces couples en tension, en frottant contre une série de languettes *c*, *c* disposées dans ce but.

Les deux autres parties *q*, *r* de la surface du cylindre CD, alternant avec les précédentes *f*, *g*, sont formées par

la matière non conductrice du cylindre. Elles sont plus larges que les deux parties couvertes par les anneaux, afin que dans la rotation des deux cylindres, il y ait un intervalle entre l'association des couples secondaires en quantité et en tension, sans quoi les deux circuits pourraient se trouver fermés à la fois, et l'on n'observerait aucun effet.

Les parties métalliques qui recouvrent les deux cylindres sont disposées de telle sorte, les unes par rapport aux autres, que lorsque les parties métalliques du cylindre de quantité touchent les languettes de cuivre frottant contre sa surface, les languettes de cuivre qui frottent contre le cylindre de tension ne rencontrent que les parties isolantes de ce dernier cylindre, et inversement (*fig.* 18).

On voit que par cette disposition, de même que dans celle du commutateur à bascule, les couples secondaires sont alternativement associés en surface pendant l'action de la pile principale, et réunis ensuite en tension pour la décharge du courant secondaire.

Les axes des deux cylindres parallèles l'un à l'autre sont terminés par deux pignons P, P′ engrenant avec un troisième P″, placé entre les deux. Ce troisième pignon est fixé à un axe qui peut recevoir un mouvement de rotation assez rapide à l'aide d'un autre pignon O, d'une roue dentée R, et d'une manivelle M (*fig.* 17).

Quand il s'agit de mettre l'appareil en fonction, on laisse pendant les premiers instants la pile principale, formée comme toujours de 2 à 3 éléments de Bunsen, en communication avec le cylindre de quantité réunissant les couples secondaires en surface, et sans produire de mouvement de rotation, afin de bien peroxyder les lames de plomb. Si l'on fait faire ensuite une demi-révolution au système des deux cylindres, de manière à réunir les éléments en tension, et qu'on termine les deux extrémités du circuit secondaire par des cylindres métalliques, on obtient, en les prenant à la main, de fortes commotions. En donnant à l'appareil

un mouvement de rotation continu, on charge et on décharge successivement la batterie secondaire, et on reçoit une série de décharges discontinues d'un courant de même sens, d'autant plus rapprochées que le mouvement de rotation est plus rapide.

CONCLUSION.

Ainsi, en résumé, la batterie secondaire à électrodes de plomb, disposée sous les deux formes décrites précédemment, permet d'obtenir soit de puissants effets temporaires d'électricité de *quantité* avec une source électrique continue de faible *quantité*, soit de puissants effets temporaires d'électricité de *tension* avec une source électrique continue de faible *tension*.

Cet appareil peut donc servir pour l'étude ou la démonstration de tous les effets physiques, chimiques et physiologiques les plus intenses de l'électricité dynamique, de même que la bouteille de Leyde et les batteries électriques proprement dites servent à la manifestation des effets les plus puissants de l'électricité statique.

Il montre, de plus, l'importance du rôle que jouent les courants secondaires dans l'électrochimie, et les applications qui peuvent en résulter.

APPLICATION DES HYDROCARBURES LIQUIDES (PÉTROLE, GOUDRON, HUILE LOURDE) A L'OBTENTION DES HAUTES TEMPÉRATURES ET AU CHAUFFAGE DES MACHINES A VAPEUR;

Par M. Paul AUDOUIN,
Ingénieur civil, ancien élève de l'École Centrale.

La houille et ses variétés, anthracite, lignite, etc., sont les seuls combustibles qu'on doive considérer comme pouvant fournir économiquement à la grande industrie la

quantité de chaleur qui lui est maintenant nécessaire; mais l'emploi de ces matières en nature présente, dans certaines circonstances, des difficultés pratiques, tout en ne permettant pas d'atteindre les températures très-élevées, dans les conditions les plus avantageuses.

On a cherché à remédier dans ces derniers temps à ces inconvénients, et c'est en opérant la combustion des gaz produits par la transformation de ces matières dans des appareils spéciaux, qu'on est arrivé à obtenir très-économiquement les plus hautes températures nécessaires à l'industrie.

L'application de ce procédé, qui avait été indiqué à l'origine par Ebelmen, se fait maintenant industriellement au moyen des appareils de M. Siémens : cet inventeur fait usage de gaz combustibles variant peu de composition et placés dans des conditions qui permettent d'opérer la combustion avec le moins d'excès d'air possible, et, par suite, d'obtenir la température la plus élevée.

On évite ainsi les inconvénients résultant de l'emploi de la houille en nature, dont la combustion s'opère dans des circonstances qui se modifient par suite des changements dans l'épaisseur de la couche placée sur la grille, et en raison de la nature complexe de cette matière qui donne des gaz variant de composition à chaque instant.

Par l'emploi direct de la houille dans les foyers, il est impossible d'opérer dans les conditions les plus convenables à la combustion. On a en effet d'ordinaire :

Ou combustion incomplète des produits volatils de la houille, en même temps que formation d'oxyde de carbone par le passage de l'air à travers le combustible transformé en coke ;

Ou combustion avec excès d'air et par suite abaissement de la température, par la masse d'air introduite en excès et en pure perte dans le foyer.

On marche cependant de préférence dans ces dernières

conditions pour éviter la perte des matières volatiles et celle qui résulterait de la transformation du carbone en oxyde de carbone.

L'emploi de combustibles transformés en gaz de composition homogène, matières qui ne donnent lieu à la formation d'aucun dépôt (cendres), ne présente pas ces inconvénients : il permet, quand les appareils sont bien installés, d'opérer la combustion avec le minimum d'air et, par suite, d'obtenir une température locale très-élevée. Mais il y a lieu d'observer que cette transformation du coke en gaz combustibles (oxyde de carbone), abstraction faite des matières volatiles hydrogénées qui se dégagent au commencement du travail, transformation qui se fait par le passage de l'air à travers le combustible, ne peut s'effectuer sans que la portion correspondante d'azote qui se trouve associée à l'oxygène de l'air se soit introduite en même temps dans le mélange combustible.

Lors même que la transformation de l'oxygène en oxyde de carbone est complète, le combustible gazeux ainsi obtenu se trouve formé d'environ 70 volumes de gaz inerte (l'azote) pour 30 volumes d'oxyde de carbone.

Il est facile de comprendre que, dans ces circonstances, la chaleur produite par la combustion du carbone ne peut être complétement utilisée.

Théoriquement, la température la plus élevée doit être réalisée en mettant en présence les gaz combustibles purs et le gaz comburant, dans la proportion exactement nécessaire pour la combustion complète. En brûlant, en effet, l'hydrogène ou, mieux, le gaz d'éclairage, composé de carbone et d'hydrogène, avec de l'oxygène pur, M. H. Sainte-Claire Deville a obtenu d'une façon pratique la température nécessaire à la fusion du platine, température qui, agissant sur le métal contenu dans un creuset de chaux, a permis de le couler en lingots de plusieurs centaines de kilogrammes.

Malheureusement, le gaz d'éclairage coûte cher, 500 fr. environ la tonne, et l'oxygène ne peut être fourni encore dans des conditions assez économiques pour en permettre l'emploi ailleurs que dans les laboratoires.

Pour tâcher d'arriver pratiquement à des résultats comparables à ceux obtenus dans des conditions aussi parfaites, on a dû chercher une matière à bon marché susceptible de se transformer en vapeur, tout en substituant provisoirement, pour la combustion, l'air à l'oxygène.

Cette matière est fournie en abondance dans certaines localités, par des puits creusés dans le sol; elle est désignée sous les noms de *pétrole*, *bitume*, etc. Le goudron qui résulte de la distillation de la houille dans les fabriques de coke métallurgique et dans les usines à gaz, jouit de propriétés analogues au point de vue qui nous occupe.

Ces divers carbures liquides, extraits il est vrai jusqu'ici en proportion très-faible par rapport à la houille, permettent cependant d'obtenir des résultats tellement supérieurs, au point de vue des hautes températures et dans certaines circonstances de l'utilisation facile de la chaleur produite, que la question a dû préoccuper les inventeurs, et cela en particulier dans les pays où ces matières se trouvent en plus grande abondance ou peuvent être retirées facilement du sol.

Les essais faits dans ces derniers temps en Amérique paraissent avoir eu plus spécialement pour objet l'application des huiles extraites du sol (pétrole) à la production de la vapeur, et en particulier au chauffage des chaudières des navires.

Les premiers inventeurs qui dans ce pays ont essayé l'emploi des huiles, et surtout du pétrole, ont fait usage d'un procédé compliqué qui consiste à transformer les huiles en vapeur dans un appareil distillatoire spécial et à produire la combustion de ces vapeurs dans le foyer,

en y introduisant en même temps un jet de vapeur dans le but d'activer la combustion et de produire une flamme plus longue et moins fumeuse.

Dans une autre disposition, l'huile était vaporisée à l'aide de la vapeur d'eau surchauffée et injectée ensuite dans un foyer ordinaire. L'air nécessaire à la combustion pénétrait par un grand nombre de petits trous percés dans la porte.

Ces procédés donnent lieu à des pertes de chaleur considérables, par suite de la consommation de vapeur d'eau. Une portion de la vapeur décomposée dans le foyer se reconstitue, il est vrai, en partie dans le parcours, en restituant une fraction de la chaleur employée pour sa décomposition, mais il est impossible d'éviter la perte d'une partie de la chaleur emportée, avec les produits de la combustion, sous forme de chaleur latente, par la vapeur d'eau reconstituée.

Pour un autre système essayé l'automne dernier à bord de la chaloupe canonnière de l'Union (*le Palos*), on a fait usage de l'appareil dit *à cornue de Foole* et supprimé l'emploi de la vapeur d'eau. L'huile était transformée en vapeur dans un appareil distillatoire spécial; une puissante pompe à air insufflait d'une manière continue la vapeur d'huile et l'air dans la proportion convenable pour obtenir une combustion complète.

Ces diverses dispositions, sauf la dernière, donnent lieu à une perte réelle de chaleur. Elles exigent toutes l'emploi de la vapeur ou celui d'appareils-mécaniques, pompes, etc., et il est à craindre que la transformation des huiles en vapeur dans un appareil distillatoire spécial, disposition adoptée pour tous ces systèmes, ne soit une complication dont on n'appréciera bien les inconvénients qu'après quelque temps de service. Cette opinion se trouve confirmée par les faits cités dans le journal *American Artisan*, du 8 mai 1868, qui s'exprime ainsi :

« Quant à la durée de l'appareil, elle est de nature à
» éloigner plus encore du pétrole ; en effet, lorsqu'on songe
» à la température élevée à laquelle il serait évaporé, on
» ne peut douter qu'il ne serait nécessaire d'en renouveler
» constamment certaines parties. Néanmoins il nous reste
» à mentionner l'objection la plus capitale que l'on puisse
» donner contre ce chauffage. Cette objection repose sur
» ce que, lorsque l'on emploie le pétrole, il se dépose du
» charbon, du coke et d'autres matières incombustibles
» dans les cornues et les tuyaux. Dans les expériences qui
» ont été faites, on a remarqué que les tuyaux et les pas-
» sages divers se trouvaient obstrués en moins de 48 heures
» et qu'on n'a pu les remettre en état qu'en les démontant
» et en les nettoyant. »

Le prix de l'appareil est de plus très-élevé : d'après l'*American Artisan*, il serait de 1250 fr. pour chaque foyer de chaudière.

La disposition que nous avons adoptée, et dont un spécimen a figuré à l'Exposition universelle de 1867, ne paraît pas présenter les mêmes inconvénients; elle fonctionne au moyen de l'huile employée en nature sans l'intervention d'agents mécaniques et avec le tirage naturel des foyers. Sa simplicité est telle, que les dépenses d'entretien peuvent être considérées comme nulles ; elle peut être appliquée aussi bien à la production de la vapeur qu'à l'obtention des plus hautes températures connues jusqu'ici dans l'industrie.

L'emploi des huiles lourdes de goudron de houille pour la production de la vapeur a été essayé par nous pour la première fois à l'usine à goudron de la Villette, dans le courant de juillet 1865. Les essais qui avaient été suspendus peu de temps après en raison de circonstances spéciales ont été repris au commencement de septembre 1867, en faisant usage de la disposition dont nous allons parler.

La chaudière, de la force de vingt chevaux, est à foyer

intérieur avec retour de flamme sur les côtés et communique avec une cheminée qui dessert d'autres fours. L'intérieur du corps cylindrique central de la chaudière, dont on a enlevé la plaque de façade en fonte, est garni sur une longueur de 75 centimètres environ d'un rouleau de briques réfractaires mises de champ : cette garniture a pour but, à la fois, de maintenir, dans le foyer proprement dit, la température nécessaire à la volatilisation et à la combustion complète de l'huile et de garantir la tôle du coup de feu. La porte, formée d'un carreau réfractaire d'une seule pièce, reçoit à sa partie supérieure des tubes de fer qui amènent l'huile, distribuée par 12 robinets et présente vis-à-vis de chacun d'eux une série d'ouvertures ou fentes verticales de 5 millimètres environ d'épaisseur.

On obtient par la combustion, dans cet appareil, des huiles lourdes de houille ou de pétrole et, avec un tirage inférieur à 10 millimètres d'eau, un rendement de 12 à 15 kilogrammes d'eau évaporée par kilogramme d'huile brûlée.

Une disposition analogue à celle indiquée ci-dessus a été adoptée par MM. Dupuy de Lôme et H. Sainte-Claire Deville, dans le second trimestre de cette année, au yacht impérial *le Puebla*, dont la force est de 60 chevaux. La porte, au lieu d'être en terre réfractaire, a été formée d'une série de barreaux verticaux de fonte réunis à leur partie supérieure par une plaque horizontale dans laquelle sont logés les treize tubes qui servent à l'introduction de l'huile. Comme le tirage est insuffisant par suite de la faible dimension de la cheminée, qui n'a que quelques mètres de hauteur, et du diamètre restreint des tubes à travers lesquels les flammes sont obligées de passer, on a dû faire usage pour l'allumage d'un ventilateur. Aussitôt que la chaudière est en pression, on arrête la marche de cet appareil et on envoie dans la cheminée un jet de vapeur fourni par un robinet spécial. En marche, l'échappement, agissant de la

même façon que les locomotives, suffit pour donner un bon tirage. On a pu, dans ces conditions, fonctionner sans production de fumée et obtenir une vitesse de 242 tours de l'arbre de l'hélice avec une consommation de 96 kilogrammes d'huile par heure ; la machine de ce bateau est à haute pression sans condensation.

L'allumage serait beaucoup plus rapide et pourrait avoir lieu sans faire usage de ventilateur, si l'on installait la chaudière de façon à permettre à la flamme de se rendre momentanément à la cheminée sans passer par les tubes, qui, sans cette disposition, s'obstrueraient de noir de fumée, matière dont la production a lieu lorsque les parois du foyer ne sont pas encore assez échauffées pour permettre la combustion de la vapeur d'huile dans les conditions normales.

L'agencement décrit pour les chaudières à foyer intérieur le plus généralement employées s'applique également aux chaudières à bouilleurs, locomotives, etc.; il suffit, dans ce cas, de supprimer les barreaux, de disposer le cendrier en forme de sole et de remplacer la porte du cendrier par un châssis muni d'ouvertures convenables.

La *fig.* 3 indique la disposition adoptée pour une chaudière à foyer intérieur; les lignes pointillées figurent la position de la grille et de la porte quand on marche au charbon, les grilles verticales qui servent à la combustion de l'huile étant alors enlevées. La *fig.* 4 représente une modification dans la distribution de l'huile qui permet de ne faire usage que d'un seul robinet : l'huile arrive dans une sorte de rigole et se déverse par une série d'encoches placées vis-à-vis et au-dessus des entrées d'air.

Les avantages résultant de l'emploi des huiles lourdes pour la production de la vapeur dans les chaudières, et surtout de celles employées pour les transports maritimes, sont nombreux : utilisation plus complète de la place réservée au combustible ; production à poids égal plus considérable que celle du charbon, par suite augmentation de

poids des marchandises à transporter; économie de main-d'œuvre des chauffeurs.

Il y a lieu d'ajouter que les huiles lourdes de houille, qui ne commencent à distiller que vers 200 degrés, et les huiles de pétrole brutes, privées des essences qu'elles contiennent dans la proportion de 10 pour 100 environ, ne sont pas facilement inflammables. Elles ne prennent jamais feu spontanément, comme cela a lieu quelquefois pour les charbons, et il est facile de les conserver dans des réservoirs en tôle étanches et à double enveloppe d'eau.

Lorsqu'on se propose d'obtenir des températures élevées, on dispose le four selon le but que l'on se propose d'atteindre (four à réverbère, four à creuset, etc.), et on introduit, comme dans le cas des chaudières, l'huile au moyen d'orifices ménagés dans la façade (*fig.* 1, *Pl. II*).

Le liquide, en tombant, se réduit en vapeurs qui rencontrent à ce moment l'air arrivant par les ouvertures pratiquées dans la porte; il se produit de cette façon une flamme analogue à celle d'un chalumeau, qu'il est facile de faire fonctionner dans les conditions les plus convenables, par un simple jeu de robinets. On peut ainsi opérer à volonté les réactions dans une atmosphère oxydante ou réductrice.

Quand le four est bien réglé, la combustion est complète, il ne se produit pas de fumée, et l'huile brûle sans laisser le moindre résidu. La quantité d'air employée à la combustion ne dépasse que de quelques centièmes celle indiquée par la théorie.

On peut, quand les circonstances l'exigent, faire usage d'un ventilateur ou de tout autre appareil pour l'injection de l'air dans le foyer.

L'application peut être faite au chauffage des plus petits fourneaux, fours à moufles pour laboratoires, etc. Le nombre et la position des chalumeaux varient, bien entendu, suivant les dimensions et la forme du four que l'on veut chauffer.

Lorsque la combustion des huiles s'opère dans un foyer disposé de façon à concentrer la chaleur dans un petit espace, pour la fusion du fer doux, par exemple, la température est si élevée, que les briques les plus réfractaires fondent au bout de quelques heures. Cette circonstance, constatée il y a plusieurs années à l'origine de nos recherches, nous avait conduit à établir un petit four destiné à l'essai rapide et comparatif des divers matériaux au point de vue de la qualité réfractaire, essais pratiques qui ne pouvaient être réalisés auparavant, en faisant usage de charbon, qu'à la suite d'une longue marche et dans des conditions mal définies.

Dans le but de remédier à l'inconvénient que nous venons d'indiquer, on peut faire usage pour la construction de l'intérieur du four de matériaux composés : soit de plombagine mélangée d'un peu d'argile ; soit de magnésie, matière dont les qualités réfractaires ont été déjà signalées par les savants ; soit enfin du minéral très-alumineux désigné sous le nom de *bauxite*.

Les résultats déjà obtenus par les premiers essais permettent de constater les avantages qui résulteraient de l'emploi des huiles de pétrole et autres hydrocarbures. Ces matières donnent, comparativement au charbon et à poids égal, une quantité presque double de vapeur. Elles peuvent fournir à l'industrie dans des conditions pratiques les températures les plus élevées obtenues jusqu'ici dans les laboratoires.

La question de quantité, et par suite de prix, peut seule être un obstacle à leur emploi dans l'avenir.

L'application au chauffage des hydrocarbures liquides peut se faire en Amérique, pays dont un seul État, celui de Pensylvanie, a fourni pendant les années qui viennent de s'écouler plus de 13 000 barils par jour, soit environ 1 560 tonnes de 1 000 kilogrammes.

La France est beaucoup moins bien dotée sous le rap-

port de la production des carbures liquides. En dehors de quelques sources de pétrole situées en Alsace, on ne retire en ce moment cette huile que par la distillation des schistes bitumineux, dont la teneur est peu considérable (7 à 10 pour 100).

M. Cognet a cependant indiqué, dans un travail récent relatif à cette question (mars 1868), qu'en supposant même qu'aucun gisement nouveau ne fût découvert, la France pouvait produire 1 084 000 tonnes par an d'huile de schiste, soit le dixième environ de la production totale de la houille en France. Le prix serait de 100 francs au maximum, la tonne prise sur le lieu d'extraction, et cela en supposant qu'aucun procédé nouveau ne permette d'améliorer les conditions d'extraction et que la teneur du schiste ne s'élève pas au-dessus de 7 pour 100 d'huile.

D'un autre côté, la quantité d'huile lourde produite par les usines qui distillent le goudron dans le but d'en retirer les essences, les huiles lourdes et le brai, ne s'élève guère en France qu'à 20 000 tonnes environ par an, au prix moyen de 40 à 50 francs la tonne; mais cette quantité pourrait être de beaucoup augmentée, si, par suite d'un nouvel emploi, les fabricants de coke métallurgique se décidaient à recueillir les produits goudronneux qui se dégagent pendant la distillation de la houille et qui se trouvent perdus en majeure partie actuellement.

On pourrait du reste employer au chauffage le goudron brut aussi bien que les huiles lourdes qui proviennent de la distillation de ce goudron: on disposerait, dans ce cas, d'une quantité qui ne serait pas inférieure à 250 000 tonnes de 1 000 kilogrammes par année.

DOSAGE DU ZINC PAR LES VOLUMES;

PAR M. ADOLPHE RENARD.

Les procédés de dosage du zinc par les volumes ne donnant que des résultats approximatifs ou, comme le procédé Schaffner, nécessitant une grande habitude pour arriver à un chiffre exact, et encore n'étant pas applicables dans certains cas, tels que ceux où le minerai contient du plomb, j'ai cherché à établir un nouveau mode de dosage de ce métal, à la fois exact, expéditif et d'une exécution facile. Le nouveau procédé est fondé sur les réactions suivantes.

Si dans une quantité déterminée d'une dissolution de prussiate jaune de potasse on ajoute la dissolution d'un sel de zinc, tout le zinc se trouve précipité à l'état de cyanoferrure double de zinc et de fer, complétement insoluble dans l'eau ammoniacale. Déterminant alors, au moyen du permanganate de potasse, l'excès de prussiate de potasse employé, on obtiendra par le calcul la quantité de zinc.

Pour opérer le dosage du cyanoferrure de potassium, j'ai dû modifier le procédé généralement employé, qui consiste à verser le permanganate de potasse dans la dissolution de prussiate rendue légèrement acide. En effet, dans ces conditions, il se forme un trouble blanc-jaunâtre qui n'est autre que du cyanoferrure de manganèse, lequel ne se transforme pas en cyanoferride par le permanganate. Moins la quantité d'acide chlorhydrique ajoutée au prussiate est grande, plus le trouble est abondant. Il en résulte donc une perte en cyanoferrure. Pour remédier à cet inconvénient, j'ai opéré le dosage du cyanoferrure de potassium en ajoutant une forte proportion d'acide chlorhydrique pur à sa dissolution, environ 30 centimètres cubes d'acide pour 100 centimètres cubes de dissolution de prus-

siate. Dans ces conditions le trouble ne se forme plus et la liqueur reste parfaitement limpide lors de l'addition du permanganate, qui seulement lui communique une teinte jaunâtre. Quant au moment où tout le cyanoferrure est transformé en cyanoferride, on en est averti avec beaucoup de netteté par la coloration rouge que prend le liquide. Sur un grand nombre de titrages faits par ce procédé, je suis toujours en effet arrivé à moins de $\frac{1}{10}$ de centimètre cube près pour la quantité de permanganate à employer; mais dans tous les cas où la liqueur se sera troublée on ne devra apporter aucune confiance dans le résultat, car tout le prussiate jaune n'aura pas alors été transformé en prussiate rouge.

Cela posé, pour préparer la liqueur titrée de prussiate de potasse, on pèse environ 100 grammes de ce sel cristallisé, que l'on fait dissoudre dans 1 litre d'eau distillée. On la titre ensuite en en prenant, à l'aide d'une pipette, 25 centimètres cubes auxquels on ajoute une quantité d'eau suffisante pour former un volume de 500 centimètres cubes ([1]). On prélève 100 centimètres cubes de cette dissolution au moyen d'un ballon marqué d'un trait de jauge sur le col, et on la verse dans un verre avec 25 ou 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur ne contenant ni chlore ni acide sulfureux; puis, à l'aide d'une burette graduée, on y ajoute la dissolution de permanganate de potasse jusqu'à ce que tout le prussiate jaune soit transformé en prussiate rouge, ce dont on est averti par la coloration rouge que prend le liquide.

Dans cette réaction, le chlore, dégagé par l'action de l'acide chlorhydrique sur le permanganate, agit sur le

---

([1]) On étend la liqueur de 500 centimètres cubes d'eau, de manière à ne pas être obligé, pour en saturer 100 centimètres cubes, d'employer plus d'une burette de permanganate. Dans les autres opérations, comme on le verra dans la suite, on n'étend que de 250 centimètres cubes; mais on ramène facilement le titre trouvé à ces conditions en le multipliant par 2.

cyanoferrure pour le transformer en cyanoferride :

$$KO, Mn^2O^7 + 5HCl = KCl + 5HO + Mn^2O^3 + 4Cl,$$
$$2(FeCy, 2KCy, 3HO) + 3Cl = (Fe^2Cy^3, 3KCy) + 3KCl + 6HO.$$

La dissolution de permanganate de potasse est faite en dissolvant environ 5 grammes de ce sel dans 2 litres d'eau. De cette manière, il en faut de 20 à 25 centimètres cubes pour transformer en prussiate rouge le prussiate jaune contenu dans 100 centimètres cubes de la liqueur précédente.

Pour déterminer maintenant à combien de zinc correspondent ces deux liqueurs, on prend $0^{gr},500$ de zinc pur que l'on dissout dans 15 à 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur, puis on ajoute un excès d'ammoniaque, environ 30 à 40 centimètres cubes, de manière à redissoudre tout le zinc. On introduit le tout dans une éprouvette de 250 centimètres cubes. Quand la liqueur est refroidie, on y met 25 centimètres cubes de la dissolution de prussiate jaune de potasse, et l'on complète avec de l'eau 250 centimètres cubes. On laisse reposer quelques instants et l'on filtre. Dans le commencement le liquide passe quelquefois trouble; mais en le jetant de nouveau sur le filtre, la liqueur passe parfaitement claire. On prélève 100 centimètres cubes de la liqueur filtrée dans un petit ballon que l'on verse dans un grand verre. On neutralise d'abord la liqueur en ajoutant par petites portions de l'acide chlorhydrique pur jusqu'à ce qu'un morceau de papier de tournesol introduit dans le verre, de bleu qu'il était par l'action de l'ammoniaque, soit devenu rouge; ensuite on y verse 25 à 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur, et l'on voit combien il faut de permanganate pour transformer en prussiate rouge tout le prussiate jaune en excès.

Supposons, par exemple, que dans la première opération, c'est-à-dire en faisant réagir le permanganate sur le prussiate seul, il ait fallu $20^{cc},5$ de celui-ci pour oxyder les 100 centimètres cubes prélevés sur les 500 centimètres cubes de

liqueur contenant 25 centimètres cubes de la dissolution titrée de prussiate, et que dans la deuxième opération, c'est-à-dire ayant ajouté $0^{gr},500$ de zinc, il ait fallu $16^{cc},6$ de permanganate, on aura $20^{cc},5 \times 2$, puisque la première liqueur était moitié plus étendue que la deuxième, ou $41^{cc},0 - 16^{cc},6 = 24^{cc},4$ de permanganate correspondant à $\frac{0,5 \times 100}{250}$ ou $0^{gr},2$ de zinc.

Pour faire maintenant l'essai d'un minerai, on en prend 1 gramme pulvérisé au mortier d'agate, que l'on traite à chaud par 20 centimètres cubes environ d'eau régale dans une capsule un peu grande, de manière à éviter les projections. On laisse refroidir et l'on ajoute environ 40 centimètres cubes d'ammoniaque pour précipiter tous les métaux, tels que le fer, l'alumine, etc., à l'exception du zinc, qui reste dissous. On filtre et lave avec de l'eau chaude ammoniacale. On reçoit la liqueur filtrée dans l'éprouvette de 250 centimètres cubes; puis, quand elle est refroidie, on y ajoute 25 centimètres cubes de la dissolution titrée de prussiate jaune de potasse, et l'on complète 250 centimètres cubes avec de l'eau. On laisse déposer quelques instants et l'on filtre. Prenant alors 100 centimètres cubes de la liqueur filtrée, on les introduit dans un verre, on les neutralise avec de l'acide chlorhydrique, puis on y ajoute 25 à 30 centimètres cubes de ce même acide, et, à l'aide d'une burette graduée, on y verse du permanganate de potasse jusqu'à ce que la coloration rouge se manifeste. Supposons qu'il en ait fallu $15^{cc},4$; la différence avec le titre obtenu en opérant sur le prussiate jaune de potasse seul dans les mêmes conditions correspondra à la quantité de ce prussiate qui a été précipitée par le zinc contenu dans le minerai.

Or si, comme on l'a vu plus haut, $24^{cc},4$ de permanganate correspondent à $0^{gr},2$ de zinc, $41^{cc},0 - 15^{cc},4$ ou $25^{cc},6$ de permanganate correspondront à $\frac{0,2 \times 25,6}{24,4}$ ou $0^{gr},2098$ de zinc.

Cela est la quantité de zinc contenue dans 100 centimètres cubes de la liqueur; dans 250 centimètres cubes ou 1 gramme de minerai, elle sera $\frac{0,2098 \times 250}{100}$ ou $0^{gr},5245$, ce qui donne 52,45 pour 100 pour la teneur en zinc du minerai essayé.

La quantité d'acide chlorhydrique ajoutée au prussiate pour opérer le titrage est indifférente, pourvu toutefois qu'elle soit suffisante pour empêcher le trouble.

Ainsi, après avoir mis 25 centimètres cubes de la liqueur titrée de prussiate dans 500 centimètres cubes d'eau, j'en pris 100 centimètres cubes, que j'ai acidulés par 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur.

Le titre trouvé a été de $20^{cc},5$.

Ayant pris ensuite 100 centimètres cubes de la même liqueur et les ayant acidulés avec 50 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur, j'ai encore retrouvé $20^{cc},5$ pour le titre cherché.

Mais dans le cas où il se produit un trouble par suite d'une trop faible quantité d'acide ajoutée, les résultats alors ne concordent plus.

Ayant en effet ajouté seulement 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur à 100 centimètres cubes de la liqueur précédente, j'ai trouvé pour la quantité de permanganate à employer seulement $15^{cc},8$ au lieu de $20^{cc},5$; ce qui prouve donc que, dans ce cas, une partie du prussiate n'a pas été atteinte par le permanganate. Il s'était en effet, dans ces conditions, produit un trouble assez considérable.

Quant au chlorhydrate d'ammoniaque qui se forme en ajoutant l'acide à la liqueur ammoniacale contenant le prussiate, il est sans influence sur le titre.

Ayant ajouté en effet à 25 centimètres cubes de la solution titrée de permanganate environ 40 centimètres cubes d'ammoniaque et ayant complété 500 centimètres cubes avec de l'eau, j'en ai pris 100 centimètres cubes, que j'ai

d'abord neutralisés, puis rendus acides avec environ 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique. J'ai retrouvé pour le titre $20^{cc},5$, ce qui prouve que ce sel d'ammoniaque n'exerce aucune influence sur le titrage.

Si le minerai contient du plomb, comme cela arrive dans la plupart des cas, il n'y a pas à s'en préoccuper, le cyanoferrure de plomb n'étant pas complétement insoluble. Or, quelle que soit la proportion de plomb contenue dans le minerai, la plus grande quantité s'en trouve éliminée lors de la précipitation par l'ammoniaque, et il n'y en a qu'une faible partie qui passe, grâce à sa solubilité dans l'eau ammoniacale. Or, si l'on ajoute du prussiate à cette dissolution, on ne voit aucun trouble se manifester, le cyanoferrure de plomb étant soluble à cet état de dilution.

Pour m'assurer que ce métal n'apporte aucun changement dans le titrage, j'ai traité $0^{gr},5$ de plomb par l'eau régale, puis j'ai ajouté de l'ammoniaque en excès, filtré et lavé le précipité à l'eau ammoniacale; j'y ai ajouté 25 centimètres cubes de la dissolution de prussiate de potasse et complété avec de l'eau 500 centimètres cubes. Pas le moindre trouble ne s'est manifesté. Ayant alors prélevé 100 centimètres cubes de cette dissolution, que j'ai titrée, comme plus haut, par le permanganate, j'ai trouvé $20^{cc},5$, ce qui prouve donc que le plomb n'a aucune action sur l'exactitude du procédé.

Quant aux autres métaux, tels que fer, alumine, manganèse, chaux, magnésie, etc., que l'on rencontre le plus fréquemment dans les minerais, ils n'apportent non plus aucune erreur dans le procédé. Le cuivre seul, étant, comme l'oxyde de zinc, soluble dans l'ammoniaque et précipitable par le prussiate de potasse, rendrait inexact le dosage du zinc. Aussi, toutes les fois que l'on rencontre ce métal, qu'il est facile de reconnaître par la coloration bleue que prend la solution ammoniacale, on devra l'éliminer avant de pouvoir opérer la détermination du zinc par ce procédé.

Mais ce cas ne se présentera pas fréquemment, le cuivre se rencontrant très-rarement dans les minerais de zinc.

Au moyen de ce procédé, on arrive facilement à déterminer à moins de 0,1 pour 100 la quantité de zinc contenue dans un minerai.

On arrive aisément en effet à savoir à moins de $\frac{1}{10}$ de centimètre cube la quantité de permanganate à employer. Or, comme nous l'avons vu plus haut,

$24^{cc},4$ de permanganate correspondent à $0^{gr},2$ de zinc;

donc

0,1 » correspondra à 0,00083 »

Soit... 0,001 »

Et, comme l'on opère en général sur 1 gramme de minerai, l'erreur sera de 0,1 pour 100.

Quant à la quantité de matière à employer pour faire l'essai, elle doit varier avec la richesse du minerai, et l'on doit autant que possible s'arranger toujours de manière à ce qu'elle représente $0^{gr},5$ de zinc, afin de se rapprocher le plus possible des conditions dans lesquelles on a titré les liqueurs.

DU ROLE DE L'EAU DANS L'ÉLECTROLYSE;

PAR M. EDME BOURGOIN.

Le présent Mémoire a pour objet de démontrer que l'eau, dans les phénomènes électrolytiques, n'est pas décomposée par le courant électrique, qu'elle ne joue dans ces phénomènes d'autre rôle que celui de dissolvant et de corps hydratant. Lorsqu'on l'additionne d'un acide ou d'un alcali, s'il y a électrolyse, l'acide ou l'alcali subit exclusivement l'action du courant.

Voici des expériences qui établissent cette proposition, et qui précisent, au moins dans un certain nombre de cas, le sens dans lequel elle doit être entendue.

I. — Eau alcaline.

Électrolyse de la potasse caustique.

Lorsque l'on ajoute à de l'eau un peu de potasse caustique et que l'on soumet le tout à l'action du courant (l'appareil étant formé de deux compartiments de verre rigoureusement égaux et ne communiquant entre eux que par une très-petite ouverture, de manière à rendre tout mélange impossible), on observe qu'il y a concentration de l'alcali au pôle négatif.

Si l'on recueille l'oxygène qui se dégage au pôle positif, on reconnaît que ce gaz provient exclusivement de l'alcali qui a été électrolysé : l'eau n'a pas été décomposée par le courant, et la réaction est exprimée par l'équation suivante :

$$KHO^2 = \underbrace{(KH)}_{\text{Pôle P.}} + \underbrace{O^2}_{\text{Pôle N.}}.$$

Voici un exemple à l'appui de cette proposition :

Solution alcaline.	Compartiment	P.....	20^{cc}
	»	N.....	20

0,620 (SO^3HO) occupant 400 div.,

20^{cc} de la solution alcaline ont exigé pour la saturation	1070 div.

Après l'expérience :

20^{cc} solution P	1010
20^{cc} solution N	1130

Gaz oxygène recueilli	$45^{cc},8$
Température	20 degrés.
Pression	$0^m,764$

On a donc pour le poids de ce gaz :

$$P = 0,0014298 \times 45,8 \frac{1}{1 + 0,00367 \times 20} \frac{0,764 - 0,017}{0,76}$$
$$= 0,0599.$$

D'autre part, l'alcali qui a subi l'action du courant répond à 120 divisions contenant :

$$KHO^2 = 0,211$$
$$O^2 = 0,060$$

On obtient constamment le même résultat, quelle que soit la quantité de gaz que l'on recueille. Lorsque cette quantité est un peu considérable, il convient de tenir compte de la légère concentration que subit la solution, mais cette petite correction se fait sans difficulté.

Au pôle négatif, l'hydrogène du résidu (KH) se dégage, tandis que le métal réagit sur l'eau à la manière ordinaire :

$$K + H^2O^2 = KHO^2 + H.$$

Ainsi s'explique l'accumulation de l'alcali au pôle négatif.

Si la réaction se passe conformément aux équations qui précèdent, on doit recueillir au pôle négatif une quantité d'hydrogène deux fois plus considérable que celle qui répond à la potasse électrolysée. C'est en effet ce qui a lieu, comme on peut le voir ci-après :

Solution alcaline.	Compartiment P.....	20cc
	» N.....	20

0,494 (SO^3HO) occupant 400 div.,

10cc de la solution alcaline ont exigé pour la saturation	453 div.

Après l'expérience :

10cc solution P	420
10cc solution N	486

Hydrogène obtenu.............	$82^{cc}6$
Température..................	22 degrés.
Pression.....................	$0^{m},762$

$$P = 0,0000896 \times 82,6 \frac{1}{1 + 0,00367 \times 22} \frac{0,762 - 0,018}{0,76}$$
$$= 0,00665.$$

L'alcali électrolysé répond à 0,187, contenant

$$H = 0,003327 = \frac{0,00665}{2}.$$

En résumé, tandis que l'oxygène provient exclusivement de la potasse caustique, l'hydrogène tire son origine de deux sources : d'une part, de la potasse elle-même; d'autre part, d'une réaction secondaire due à la présence du métal alcalin.

On conçoit maintenant aisément comment une petite quantité d'alcali peut, en dernière analyse, déterminer la destruction d'une quantité d'eau indéfinie; car si l'on opère à l'aide d'un seul compartiment ou même à l'aide de deux compartiments communiquant librement entre eux, l'alcali se reproduit continuellement, se diffuse dans la masse, et l'action se continue tant qu'il reste du liquide dans l'appareil.

II. — Eau acidulée.

1. — *Électrolyse de l'acide sulfurique.*

De l'eau acidulée avec de l'acide sulfurique, de manière à obtenir une dissolution très-étendue, donne un résultat très-net à l'électrolyse : il y a concentration de l'acide au pôle positif, et l'on reconnaît que c'est le composé $SO^3 3HO$ qui subit exclusivement l'action du courant.

$$SO^3 3HO = \overbrace{(SO^3 + O^3)}^{\text{Pôle P.}} + \overbrace{H^3}^{\text{Pôle N.}}.$$

Voici les détails de quelques déterminations expérimentales :

1° Solution primitive..	Compartiment	P....	20^{cc}
(SO^3HO + 250 Aq).	»	N...	20

Hydrogène obtenu............	119^{cc}2
Température.................	23 degrés.
Pression....................	0^m,764

$$P = 0{,}0000896 \times 119{,}2 \frac{1}{1 + 0{,}00367 \times 23} \frac{0{,}764 - 0{,}021}{0{,}76}$$
$= 0{,}0096$.

D'autre part :

0,494 (SO^3HO) ayant exigé pour la saturation 256,5 div. de baryte,
10^{cc} de la solution primitive........ 110,5 div.

Après l'expérience :

10^{cc} sol. P......................	131 div.
10^{cc} sol. N......................	90

Ainsi, 82 divisions ont été électrolysées; ceci répond à :

$$SO^3HO = 0{,}1579$$
$$H = 0{,}0032$$
$$H^3 = 0{,}0096$$

2° Solution primitive..	Compartiment	P....	20^{cc}
(SO^3HO + 105 Aq).	»	N....	20

Gaz hydrogène................	265^{cc}
Température..................	24 degrés.
Pression.....................	0^m,762

$$P = 265 \times 0{,}0000896 \frac{1}{1 + 0{,}00367 \times 24} \frac{0{,}762 - 0{,}022}{0{,}76}$$
$= 0{,}0212$.

10^{cc} liq. primitif contenant $SO^3HO = 0{,}494$
ont exigé........................ 553 div. de baryte.

Après l'expérience :

10^{cc} liquide positif..................	654 div.
10^{cc} liquide négatif.............	454 div.

2. — *Électrolyse de l'acide azotique.*

De l'eau acidulée avec de l'acide azotique donne un vif dégagement de gaz aux deux pôles; comme dans le cas de l'acide sulfurique, il y a concentration de l'acide au pôle positif; mais ici, pour découvrir l'action du courant, il est indispensable de recueillir l'oxygène.

Solution acidulée..	Compartiment P....	20cc
	» N....	20cc

Oxygène....................	$109^{cc},2$.
Température................	21 degrés.
Pression....................	$0^{m},761$

$$P = 0,0014298 \times 109,2 \frac{1}{1 + 0,00367 \times 21} \frac{0,761 - 0,0185}{0,76}$$
$$= 0,14.$$

D'autre part :

$(SO^3 HO) = 0,1235$ ayant exigé pour la saturation.......................... 230 div. de baryte,

20^{cc} de la solution primitive ont exigé... 3040 div.

Après l'expérience :

20^{cc} solution P....................	3241
20^{cc} solution N....................	2610

La concentration de l'acide au pôle positif donne pour l'acide électrolysé

$$2\,(3241 - 3040) = 402.$$

On conclut de là que l'électrolyse de l'eau acidulée par l'acide azotique a lieu d'après l'équation suivante :

$$AzO^5\,2H^2O^2 = \overbrace{(AzO^5 + O^4)}^{\text{Pôle P.}} + \overbrace{2H^2}^{\text{Pôle N.}}.$$

En effet, l'acide électrolysé, rapporté à $AzO^5\,2H^2O^2$,

répond à une quantité d'oxygène égale à

$$\frac{0,080653 \times 402}{230} = 0,14.$$

Pendant tout le temps de l'expérience, il se dégage régulièrement de l'oxygène au pôle positif; il n'y a pas de phénomènes secondaires à ce pôle, à moins qu'il n'y ait production d'une petite quantité d'ozone et d'eau oxygénée; mais les dosages qui précèdent indiquent que cette perturbation, si elle existe, est négligeable.

Au début il se produit un vif dégagement d'hydrogène au pôle négatif, puis ce dégagement diminue rapidement, cesse d'une façon presque complète, et à ce moment le compartiment négatif est rempli de vapeurs nitreuses; des gaz apparaissent de nouveau et se dégagent bientôt en abondance, mais ils consistent en un mélange de deutoxyde d'azote et d'azote. Enfin, lorsque l'on continue l'expérience pendant un temps suffisant, l'acidité devient très-faible dans le compartiment négatif, qui renferme alors de l'ammoniaque.

Ces phénomènes, qui sont dus à des actions réductrices, ayant déjà été entrevus, je n'insiste pas sur ce point. J'ai dû cependant les signaler, car ils permettent de comprendre : 1° pourquoi l'on doit recueillir l'oxygène et non l'hydrogène; 2° pourquoi l'acidité totale diminue constamment.

Dans une expérience, j'ai obtenu les résultats suivants :

20^{cc} sol. primitive contenaient........ 3040 div.

Après l'expérience :

20^{cc}.	Sol. P.....................	3750
	Sol. N	870

Il y a donc eu destruction de 1460 divisions, c'est-à-dire que le quart de l'acide azotique a été en partie détruit par l'hydrogène, en partie saturé par l'ammoniaque.

3. — *Acide borique.*

De l'eau acidulée avec de l'acide borique ne donne pas trace de gaz aux deux pôles, même lorsque les deux compartiments communiquent largement entre eux et que les deux électrodes sont placés à une faible distance l'un de l'autre.

Pour que cette expérience réussisse, il est nécessaire d'opérer à l'aide d'un acide rigoureusement pur. Pour peu que le produit contienne des traces de sulfate de soude ou de chlorure de sodium, on obtient une action marquée. On élimine du reste facilement la présence de ces sels en faisant cristalliser l'acide un grand nombre de fois.

S'il existe réellement en dissolution un hydrate de l'acide borique, peut-être cet hydrate se décomposera-t-il sous l'influence d'un courant très-énergique. Quoi qu'il en soit, cette expérience est très-nette : elle démontre que, lorsque l'acide que l'on ajoute à l'eau n'est pas décomposé, l'eau elle-même ne subit aucune altération de la part du courant.

On remarquera que l'eau et l'acide borique sont des corps analogues, car ils jouent indifféremment le rôle d'acide ou de base.

4. — *Acides organiques.*

De l'eau acidulée avec de l'acide formique donne, comme je l'ai démontré [1], de l'acide carbonique au pôle positif, et de plus, il y a régénération d'acide formique au même pôle. L'action du courant s'explique sans qu'il soit nécessaire de faire intervenir l'eau dans la réaction :

1° $$2\,C^2H^2O^4 = 2\,(C^2HO^3 + O) + H^2,$$

2° $$2\,(C^2HO^3 + O) = C^2O^4 + C^2H^2O^4.$$

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, juin 1868.

L'électrolyse de l'acide oxalique, en solution étendue ou concentrée, conduit à une conclusion analogue : on ne recueille que de l'acide carbonique au pôle positif.

Acidule-t-on l'eau avec l'acide benzoïque, cet acide se comporte à la manière des acides minéraux en raison de sa grande stabilité; et la petite quantité de gaz que l'on obtient auprès des pôles s'explique par l'électrolyse de l'acide qui se concentre au pôle positif.

J'ajoute, en terminant, que M. Favre, à la suite de ses belles recherches thermo-électriques et à l'aide de méthodes bien différentes, a obtenu des résultats qui concordent avec quelques-uns de ceux qui sont exposés dans ce Mémoire, résultats que l'on peut formuler d'un mot : l'eau n'est pas un électrolyte.

RECHERCHES SUR LA POLARISATION ROTATOIRE MAGNÉTIQUE;

Par M. le Professeur A. DE LA RIVE (1).

(Communiqué à la Société de Physique et d'Histoire naturelle de Genève, dans sa séance du 7 mai 1868.)

La polarisation rotatoire magnétique, découverte par Faraday, est restée l'un des phénomènes les plus curieux et en même temps les plus inexplicables encore de la physique. Il a été cependant l'objet des recherches d'un grand nombre de physiciens, et entre autres de MM. Edmond Becquerel, Bertin, Wiedemann, Matthiessen, Edlung, Matteucci et Wertheim. Mais M. Verdet, quoique le dernier en date, est peut-être celui qui en a fait l'étude la plus approfondie et la plus détaillée. Quatre Mémoires publiés successivement de 1854 à 1863 renferment les résultats

(1) *Archives des Sciences physiques et naturelles*, juillet 1868.

de ses nombreuses et persévérantes recherches sur ce genre de phénomènes; et si une mort prématurée n'était pas venue l'enlever à ses amis et à la science, il est probable qu'il les aurait continuées.

Le sujet de la polarisation rotatoire magnétique peut être et a été effectivement envisagé sous des rapports très-divers. Faraday, en découvrant le phénomène fondamental, en avait décrit les caractères essentiels et l'avait étudié sur un très-grand nombre de substances. M. Edmond Becquerel et M. Bertin avaient introduit quelques modifications heureuses dans la manière d'opérer de Faraday, et avaient ajouté quelques faits intéressants à ceux déjà observés par le savant anglais. M. Bertin, en particulier, avait signalé deux substances liquides douées d'un pouvoir rotatoire magnétique considérable, le bichlorure d'étain et le sulfure de carbone, et avait déterminé quelques lois importantes des phénomènes. M. Wiedemann avait étudié exclusivement la polarisation rotatoire que produit l'action d'un courant électrique qui parcourt le fil d'une hélice dans l'axe de laquelle est placée la substance transparente traversée par le rayon polarisé : mode d'action que Faraday avait signalé comme produisant le même effet que celui qui provient d'un électro-aimant. MM. Edlung, Matteucci et Wertheim s'étaient surtout occupés de l'influence sur la polarisation rotatoire magnétique, des actions qui modifient l'état moléculaire du corps transparent traversé par le rayon polarisé. Enfin différentes considérations théoriques sur la nature et la cause du phénomène avaient été mises en avant par quelques physiciens. J'avais moi-même, dans mon *Traité de l'électricité* publié en 1853, essayé de rattacher le pouvoir rotatoire magnétique des corps à leur puissance réfractive (¹).

On peut voir par ce court résumé que, malgré beaucoup

(¹) Voyez *Traité d'Électricité*, t. I, p. 555.

de travaux soit expérimentaux, soit théoriques, la science était loin d'avoir dit son dernier mot sur les phénomènes de la polarisation rotatoire magnétique, quand M. Verdet s'empara de ce sujet. On lui doit d'avoir, par des méthodes nouvelles et d'une extrême précision, bien établi les lois du phénomène en ce qui concerne l'influence de l'intensité et de la direction de la force agissante. Ces lois une fois obtenues, il a cherché à déterminer, d'une manière plus précise qu'on ne l'avait encore fait, le pouvoir rotatoire magnétique d'un assez grand nombre de substances, et il a découvert que certaines dissolutions de fer et de quelques autres métaux font tourner sous l'influence magnétique le plan de polarisation dans un sens contraire à celui dans lequel le font tourner la plupart des substances transparentes. Il n'a du reste pas réussi à établir aucun rapport entre le pouvoir rotatoire magnétique des corps et leurs autres propriétés. Il n'a pas été plus heureux quand il a cherché à lier la rotation magnétique du plan de polarisation avec la longueur des ondulations lumineuses, quoiqu'il ait trouvé, en opérant sur des rayons de diverses couleurs, que cette rotation suit *approximativement* la loi de la raison inverse du carré des longueurs d'onde. L'écart entre l'observation et la loi est d'autant plus considérable que la substance transparente est douée d'une plus forte dispersion, sans cependant qu'il y ait de rapport constant entre cet écart et la dispersion même. Enfin il a reconnu que les substances douées d'une forte réfraction possèdent généralement un grand pouvoir rotatoire magnétique, sans cependant qu'il y ait de rapport constant entre les deux ordres de propriétés; *cette proposition,* dit M. Verdet, *est une restriction d'une règle trop générale donnée par M. de la Rive.*

On voit, d'après ce court exposé, qu'il reste encore beaucoup à faire pour découvrir la cause de la polarisation rotatoire magnétique, ou tout au moins les rapports qui

la lient avec les autres propriétés, soit des corps, soit de la lumière. Je me suis, à différentes reprises, occupé de cette question, et, quoique jusqu'ici je ne sois pas encore parvenu à des conclusions très-positives, je crois cependant que les résultats que j'ai obtenus peuvent contribuer, jusqu'à un certain point, à éclaircir la question.

Dès l'origine de la découverte de Faraday, deux opinions très-différentes se manifestèrent parmi les savants sur l'explication qu'on pouvait donner de la polarisation rotatoire magnétique. Les uns pensèrent que de puissants aimants pouvaient modifier la constitution moléculaire des corps transparents et leur communiquer ainsi pour un moment les propriétés que certaines substances, telles que l'essence de térébenthine et le quartz, possèdent naturellement. Les autres, du nombre desquels était Faraday lui-même, furent plutôt portés à admettre que l'action magnétique s'exerce directement sur l'éther intermoléculaire de la substance transparente. Le grand argument de Faraday était que, contrairement à ce qui a lieu dans les corps qui possèdent naturellement la polarisation rotatoire, les déviations du plan de polarisation d'un rayon qui traverse une substance transparente en allant et revenant sur lui-même, au lieu de s'annuler, s'ajoutent dans le cas où la polarisation rotatoire est magnétique : preuve que l'effet ne provient pas d'un arrangement particulier imprimé aux particules matérielles, et qu'il est intimement lié avec la direction de la force extérieure agissante, par conséquent avec le sens des courants de l'aimant ou de l'hélice qui produisent le phénomène.

J'étais arrivé, par différentes considérations, à la même conclusion que Faraday (¹), mais j'avais seulement fait remarquer que la présence de la matière pondérable est nécessaire pour que l'action magnétique s'exerce sur l'éther,

---

(¹) Voyez *Traité d'Électricité*, t. I, p. 555.

puisqu'elle n'a pas lieu dans le vide, et que, comme son intensité varie avec la nature et l'état physique de cette matière pondérable, il est probable qu'elle a lieu sur l'éther par l'intermédiaire des particules matérielles. C'est à cette occasion que j'avais remarqué que l'état plus ou moins grand de densité de l'éther dans les substances transparentes doit avoir une grande influence sur le phénomène, puisque ce sont les plus réfringentes pour lesquelles la polarisation rotatoire magnétique est la plus prononcée : règle qui du reste, comme je l'ai déjà dit, présente plus d'une exception, ainsi que l'a montré M. Verdet.

Le premier point qui a attiré mon attention quand j'ai repris ce sujet a été précisément celui que je viens de signaler, c'est-à-dire l'étude du rapport qui existe entre l'état moléculaire du corps et son pouvoir rotatoire magnétique.

Divers physiciens, entre autres Matteucci, avaient montré qu'une pression opérée sur le verre modifie son pouvoir rotatoire magnétique, soit en le diminuant ou même en l'annulant quand la compression est très-forte, soit en le rendant plus énergique dans un sens que dans l'autre. M. Wertheim de son côté avait démontré, au moyen d'expériences faites avec beaucoup de soin sur diverses substances transparentes soumises à des pressions ou des tractions croissantes, que les phénomènes de polarisation rotatoire magnétique disparaissent chez ces substances à mesure qu'elles cessent d'être mécaniquement homogènes et optiquement isotropes, et lorsque, par conséquent, elles acquièrent la propriété de la double réfraction. Il remarque que, parmi les corps naturellement biréfringents ou rendus tels par l'emploi d'une force mécanique, ceux qui ont les pouvoirs rotatoires magnétiques les plus énergiques sont en même temps ceux qui sont doués des pouvoirs biréfringents les plus faibles.

Dans tous les cas que je viens de citer, les substances

J'ai cherché à vérifier cette conséquence indirecte par différentes expériences; ainsi je n'ai nullement réussi à modifier le pouvoir rotatoire magnétique ni des liquides, ni des solides, en leur imprimant, soit une grande vitesse, soit des mouvements moléculaires très-prononcés pendant qu'ils transmettaient le rayon polarisé sous l'influence de l'aimant. Pour faire ces expériences, j'étais obligé d'enfermer les liquides dans des vases cylindriques terminés par deux disques de verre parallèles. Or il s'est trouvé que les bords de ces disques m'ont presque toujours présenté les propriétés du verre trempé, ce qui rendait mes expériences très-difficiles. J'avais cru d'abord pouvoir attribuer cette trempe à l'action combinée de l'aimant et du mouvement, soit vibratoire, soit simplement de translation très-rapide, imprimé au verre; mais des expériences directes m'ont démontré qu'il n'en est rien, et que le verre n'éprouve sous de semblables actions aucun effet de ce genre (1).

Je crois donc que les physiciens, et entre autres M. Matthiessen, qui ont cru apercevoir une influence des forces magnétiques sur l'état moléculaire du verre sont dans l'erreur, et que par conséquent on ne peut pas attribuer la lenteur avec laquelle le verre de Faraday perd son pouvoir rotatoire magnétique, quand l'action de l'aimant a cessé, à un retour plus ou moins long à son état d'équilibre moléculaire qui aurait été troublé momentanément par cette action de l'aimant. Cette prolongation tient évidemment au magnétisme de l'aimant lui-même. Voici comment je m'en suis assuré.

---

(1) M. Matteucci avait déjà montré qu'on ne modifie nullement la constitution moléculaire du verre en lui imprimant un mouvement vibratoire pendant qu'il est sous l'influence de l'aimant. Il avait également constaté, sous une autre forme que moi, que le mouvement de translation est sans influence sur le phénomène qui nous occupe. (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XXIV, p. 499.)

J'ai soumis à l'expérience, en les plaçant entre les pôles d'un même électro-aimant, et dans des conditions parfaitement semblables, différents corps solides, verre pesant de Faraday, prismes de flintglass et de crownglass, et divers liquides, sulfure de carbone, chlorure de zinc, etc.; puis, après avoir amené le rayon polarisé qui traversait ces diverses substances sous l'influence de l'aimantation, à présenter à l'œil la teinte bleue sensible, j'ai brusquement changé, au moyen d'un commutateur, le sens de l'aimantation. Le rayon a passé de la teinte bleue à une teinte brillante à peu près blanche en passant par une teinte rouge foncée; ce passage exigeait pour s'effectuer environ deux secondes et demie. Si l'on changeait alors de nouveau le sens de l'aimantation, le passage de la teinte brillante au bleu exigeait quatre secondes et demie, temps qui était à peu près celui de la durée de la teinte rouge foncée, tandis que dans le cas précédent cette durée n'était que de deux secondes et demie. J'attribue cette différence à ce que, dans le premier cas, l'arrivée de la teinte brillante fait disparaître à l'œil immédiatement le rouge, tandis que, dans le second cas, la teinte rouge persiste encore pendant que la bleue, plus sombre, commence à paraître. Toutes les substances, soit solides, soit liquides, ont donné presque exactement les mêmes résultats. Les légères différences observées ne tenaient qu'à la vitesse plus ou moins grande avec laquelle on faisait marcher le commutateur. Je dois ajouter que, si au lieu de renverser le sens du courant on se bornait à l'interrompre, on obtenait la teinte rouge foncée, qui alors persistait; mais son apparition n'était pas non plus instantanée.

J'ai substitué à l'action de l'aimant celle plus directe du courant électrique en plaçant successivement les divers corps soumis à l'expérience dans l'axe d'une bobine dont le fil de cuivre était traversé par un fort courant électrique.

J'ai, en employant le même commutateur qu'avec l'électro-aimant, soit simplement interrompu, soit brusquement renversé, le sens du courant. Le changement de teinte du rayon polarisé, au lieu de s'opérer graduellement comme précédemment, s'est fait alors instantanément, de façon que la teinte rouge intermédiaire n'était pas même visible. Cette dernière expérience montre bien que ce n'est pas à une modification dans l'état moléculaire du corps plus ou moins longue à s'opérer, et plus ou moins longue à disparaître, qu'on doit attribuer la durée du passage d'une teinte à l'autre quand on emploie l'électro-aimant, puisqu'elle devrait avoir lieu de même quand on fait usage de l'hélice.

La cause de cette durée tient donc à l'emploi même de l'électro-aimant, et provient du temps qu'exigent les molécules du fer pour prendre, quitter et reprendre les positions nouvelles d'équilibre qui accompagnent l'aimantation. On peut ainsi suivre, en observant avec soin la succession des teintes, les diverses phases de l'aimantation; et en partant, par exemple, de la teinte bleue (teinte sensible), on aperçoit que cette teinte ne disparaît qu'assez longtemps après que le courant a été interrompu ou que son sens a été changé, et dans ce dernier cas la teinte rouge ne commence à se montrer, pour durer deux à quatre secondes, qu'après que le sens de l'aimantation a été renversé. On voit par là très-clairement que l'aimantation d'une grosse masse de fer, telle que celle qui constitue l'électro-aimant, ne s'établit et ne disparaît pas instantanément avec le courant électrique qui la détermine, et que même les deux aimantations contraires peuvent coexister quelques instants dans le même morceau de fer en se faisant équilibre sans se détruire, ainsi que l'indique la durée de la teinte rouge qui correspond à cet état d'équilibre. Il serait intéressant d'appliquer le phénomène que nous venons de décrire, à suivre dans des fers de diverses dimensions, de diverses

formes et de diverses natures, la rapidité avec laquelle s'opèrent les changements de teinte correspondant aux changements d'aimantation. On aurait ainsi un procédé très-délicat pour étudier les variations de constitution moléculaire de ces différents fers; ce qui pourrait peut-être jeter du jour sur cette constitution moléculaire elle-même.

Il me paraît donc bien établi que l'action de l'aimant dans les phénomènes de polarisation rotatoire magnétique ne consiste point à modifier la constitution moléculaire de la substance soumise à cette action. C'est donc évidemment, comme nous l'avons dit, sur l'éther intermoléculaire qu'elle s'exerce. On comprendrait donc que, quelle que soit la nature de cette action, elle dût être d'autant plus forte que l'éther est plus dense; et, en effet, c'est bien chez les substances les plus réfringentes que l'on trouve, avec les circonstances semblables, le plus fort pouvoir rotatoire magnétique; mais il y a de nombreuses et importantes exceptions à cette règle. J'en ai observé moi-même, ainsi que je l'ai déjà dit, une qui est très-remarquable. Ayant dû à l'obligeance de M. Lamy, par l'intermédiaire de M. Henri Sainte-Claire Deville, de posséder une certaine quantité d'alcool thallique, j'ai pu soumettre cette curieuse substance à l'expérience. Or j'ai trouvé que, sous l'influence de l'aimant, elle faisait tourner le plan de polarisation de 16 degrés, tandis que, dans les mêmes conditions, le sulfure de carbone ne le faisait tourner que de 8 degrés ([1]); cependant le sulfure de carbone est une des substances qui ont le plus fort coefficient de polarisation.

([1]) Pendant l'impression de cette Notice, j'ai reçu de M. Lamy une communicatien dans laquelle il me fait savoir qu'il a déterminé de son côté le pouvoir rotatoire de l'alcool thallique et qu'il l'a trouvé de 17 degrés, celui du sulfure de carbone étant de 9 degrés dans les mêmes circonstances. La différence entre les résultats de nos deux déterminations est bien faible.

Le pouvoir rotatoire magnétique de l'alcool thallique serait donc même supérieur à celui du verre pesant de Faraday, qui n'est pas le double de celui du sulfure de carbone; par contre, du verre de thallium, que M. Lamy avait également eu l'obligeance de m'envoyer, ne faisait dévier, sous l'influence magnétique, le plan de polarisation que de 6 degrés, tandis que, dans les mêmes circonstances, un morceau de verre pesant de même longueur le faisait dévier de 8 degrés; il est vrai que le morceau de verre de thallium était légèrement trempé, ce qui devait diminuer son pouvoir.

Pour en revenir à l'alcool thallique, il est évident que son pouvoir rotatoire magnétique étant double de celui du sulfure de carbone, et son pouvoir réfringent étant seulement légèrement supérieur (1), on peut en conclure que le pouvoir rotatoire magnétique ne dépend pas uniquement, pour une substance donnée, de la densité de l'éther intermoléculaire. Il existe donc quelque autre propriété dans les corps qui peut avoir de l'influence sur ce pouvoir. Or, parmi les propriétés que possède l'alcool thallique, il en est une caractéristique : c'est son énorme densité, qui est de 3,55; de sorte qu'il est le plus lourd des liquides après le mercure. Nous voyons également, d'après les recherches de M. Matthiessen, que parmi les nombreuses variétés de verre qu'il a soumises à l'expérience, ce sont en général celles qui ont la densité la plus forte qui ont le pouvoir rotatoire magnétique le plus considérable; plusieurs observateurs ont remarqué qu'il en est de même des différentes espèces de flint. Ainsi donc, indépendamment de la densité de l'éther, celle de la substance elle-même exercerait une influence sur la polarisation rotatoire magnétique.

(1) D'après M. Lamy, l'indice moyen de réfraction est pour l'alcool thallique 1,677, et celui du sulfure de carbone 1,633, d'après M. Verdet, pour la même raie D.

Voici trois substances où cette double influence se fait sentir d'une manière assez caractéristique : le chlorure de carbone, quoique ayant une densité plus forte (1,53) que le sulfure de carbone (1,263), a cependant un pouvoir rotatoire magnétique bien moindre, mais aussi son indice de réfraction est de 1,466, au lieu de 1,633, qui est celui du sulfure de carbone. D'un autre côté, l'alcool de thallium a un pouvoir rotatoire magnétique double de celui du sulfure de carbone, quoique leurs indices de réfraction diffèrent très-peu ; mais aussi sa densité est de 3,55, tandis que celle du sulfure de carbone est de 1,263.

Il résulte de l'analyse essentiellement expérimentale que nous venons de faire des phénomènes de la polarisation rotatoire magnétique :

1° Que ces phénomènes ne peuvent se manifester qu'autant que l'éther est emprisonné dans un corps pondérable, qu'il y possède un certain état de densité et qu'il y est distribué uniformément, puisqu'ils n'ont pas lieu dans le vide, ni dans les fluides élastiques, ni dans les substances qui ne sont pas optiquement isotropes ;

2° Que la constitution moléculaire du corps exerce aussi une influence sur la polarisation rotatoire magnétique, soit indirecte, en contribuant avec la nature même des particules à l'état de l'éther intermoléculaire et en particulier à sa densité, soit directe, puisque la densité d'une substance influe, indépendamment de l'état de l'éther qu'elle renferme, sur l'intensité de cette polarisation ;

3° Qu'on peut conclure de ce qui précède que l'action du magnétisme ou des courants électriques dans les phénomènes qui nous occupent a lieu sur l'éther, non directement, mais par l'intermédiaire des particules pondérables, ce qui explique pourquoi, dans des circonstances semblables, plus le corps est dense, c'est-à-dire plus ses particules sont rapprochées, plus il y a de centres d'action sur l'éther et, par conséquent, plus l'effet est considérable ;

et pourquoi, suivant la nature des particules, la rotation a lieu dans un sens ou dans l'autre, ainsi que l'a découvert M. Verdet.

Resterait à savoir quelle est la nature de l'action que, *sous* l'influence du magnétisme, la particule pondérable exerce sur l'éther ambiant; mais, pour le savoir, il faudrait déjà bien connaître la nature de l'action que la particule exerce par elle-même sur l'éther *sans* l'influence du magnétisme. Ces deux questions sont en effet intimement liées. Or il est probable que l'influence de l'aimant consiste essentiellement dans le fait qu'elle détermine un changement dans le mouvement de la lumière polarisée, changement qui, suivant la nature de la particule pondérable, aurait lieu dans un sens ou dans un autre.

Ce n'est du reste que par des expériences multipliées, soit en changeant les conditions optiques du phénomène, soit en opérant sur des corps différents et sur le même corps à différents degrés de densité et dans des conditions physiques variées, qu'on parviendra à lier, mieux qu'on n'a pu le faire jusqu'à présent, le phénomène de la polarisation rotatoire magnétique avec les autres phénomènes, soit optiques, soit électromagnétiques, que présente la physique.

REMARQUES SUR L'AFFINITÉ;

PAR M. DUMAS.

Quelle est la force qui détermine les corps simples à s'unir à d'autres corps simples pour former des composés : les acides aux bases pour produire des sels, la chaux vive à l'eau pour faire la chaux éteinte; le charbon à brûler dans l'air, le fer à s'y couvrir de rouille?

Cette force, on ne la connaît pas. On sait seulement

qu'elle ne s'exerce qu'au contact apparent des corps, qu'elle devient insensible à des distances sensibles, que si la masse des corps intervient dans les phénomènes qu'elle produit, c'est surtout leur nature qui exerce l'action prépondérante.

On la désigne sous le nom d'*affinité*.

Je ne me propose pas de retracer ici l'histoire de l'affinité depuis la première apparition de ce mot dans les doctrines de la chimie, il y a un peu plus de deux siècles. J'ai exposé ailleurs les interprétations successives que lui ont données Barchusen qui, des premiers, s'en est servi, Boerhaave qui en a fixé le sens, Geoffroy qui a cru en découvrir les lois, Berthollet qui les a formulées réellement pour un grand nombre de phénomènes.

Je ne me serais même pas permis de placer sous les yeux de l'Académie ce fragment emprunté à l'exposé des derniers travaux des chimistes français, si, pour en faire comprendre la portée, je n'avais été conduit à les mettre en parallèle avec les principes établis par Newton à la suite des longues recherches auxquelles il s'était livré pour se rendre compte de la nature des réactions chimiques.

Mais ayant été amené de mon côté à rendre hommage à la puissance et à la fermeté de ses connaissances chimiques, il m'a semblé qu'au moment où elles étaient signalées par notre illustre doyen, M. Chevreul, à l'attention des savants, à l'occasion des études philosophiques du plus haut intérêt qu'il communique à l'Académie, il me serait permis de devancer de quelques semaines une publication où elles jouent un rôle important.

Newton, cela est connu, avait fait de nombreuses expériences de chimie qui ont été perdues. Les conclusions qu'il en avait tirées ont été résumées par lui-même. Elles ont servi de base à la doctrine chimique de Bergmann et à celle de Buffon, qui, par un emploi prématuré des principes de Newton, n'ont pas peu contribué à éloigner les chimistes

de leur accorder le respect qu'ils méritent. Aussi le nom de Newton a-t-il disparu des traités de chimie, et je pense avec M. Chevreul, ainsi que M. Trouessart, qu'il doit y être rétabli, comme ayant le premier bien compris la nature de l'affinité.

Lavoisier, contemporain de Buffon, mais plus réservé que lui sur une matière dont les difficultés lui étaient mieux connues, ne s'est jamais expliqué d'une manière expresse au sujet de l'affinité. Il considérait même cette branche de la science comme trop élevée pour être à la portée des chimistes de son temps, et il leur conseillait, avant de s'en occuper, d'asseoir sur une base solide les éléments de la chimie, de même, dit-il, qu'on fixe avec certitude les principes de la géométrie élémentaire avant d'aborder les difficultés de la géométrie supérieure.

Lavoisier, ajournant l'étude de la force qui produit les phénomènes chimiques, avait donc concentré son attention sur le rôle de la matière pondérable. Il avait considéré, sans doute, la chaleur dégagée ou absorbée dans les réactions des corps comme un phénomène fondamental dont la mesure était aussi nécessaire à leur explication que la détermination du poids des substances employées et des substances obtenues, mais on ne voit pas qu'il ait considéré cette chaleur comme l'expression de la force chimique.

Matière pondérable, chaleur, attraction moléculaire : voilà les trois termes auxquels Lavoisier a eu recours et dont il s'est contenté pour l'explication des phénomènes chimiques. Il a soumis la matière et la chaleur dans leurs déplacements aux mesures les plus exactes et les plus délicates. Il a laissé l'attraction à l'écart comme une notion inaccessible à l'expérience et ne pouvant donner lieu de son temps qu'à des hypothèses inutiles.

Lavoisier avait donc admis l'attraction chimique, l'affinitié, et n'en avait pas cherché l'explication. En cela, il s'était trouvé d'accord avec Newton. Ce grand homme

énonçait, en effet, de la manière suivante, le résultat de ses travaux et de ses réflexions sur les phénomènes chimiques près d'un siècle auparavant, montrant par la précision des détails et la profondeur des vues que les humbles études pratiques du laboratoire lui étaient aussi familières que les conceptions les plus élevées de la mécanique céleste :

« Les petites particules des corps, dit-il, n'ont-elles pas certaines vertus, puissances ou forces, au moyen desquelles elles agissent à certaines distances, non-seulement sur les rayons de la lumière pour les réfléchir, les rompre et les infléchir, mais encore les unes sur les autres? C'est une chose connue que les corps agissent les uns sur les autres par les attractions de la gravité, du magnétisme et de l'électricité; ces exemples, qui nous montrent l'ordre et les procédés que suit la nature, nous montrent aussi qu'il peut y avoir d'autres puissances attractives.

» Ce que j'appelle *attraction* peut être produit par impulsion ou par d'autres moyens qui nous sont inconnus. Je n'emploie ce mot d'*attraction* que pour désigner en général une force quelconque par laquelle les corps tendent réciproquement les uns vers les autres, quelle qu'en soit la cause.

» Car c'est par l'étude directe des phénomènes de la nature que nous devons apprendre quels corps s'attirent réciproquement, et quelles sont les lois et les propriétés de cette attraction, avant de rechercher la cause efficiente qui la produit.

» Les attractions de la gravité, du magnétisme et de l'électricité s'étendent jusqu'à des distances fort sensibles; aussi tombent-elles sous les sens et la perception même du vulgaire. Mais il peut y avoir d'autres attractions qui s'arrêtent à de si petites distances qu'elles ont échappé jusqu'ici à toute observation, et peut-être que l'attraction électrique peut agir à ces sortes de petites distances, même sans être excitée par le frottement. »

Newton explique par cette attraction la propriété qu'ont certains sels de prendre l'eau à l'air et la difficulté qu'on éprouve à en séparer cette eau par la chaleur; de même l'absorption de la vapeur d'eau par l'acide sulfurique et la chaleur développée par le mélange de cet acide avec l'eau :

« Si l'acide du vitriol chasse du sel marin ou du nitre les acides qui y sont contenus, c'est qu'il est plus vivement attiré qu'eux par leur alcali fixe, lequel, n'étant pas capable de retenir deux acides à la fois, laisse échapper le sien.

» Si la potasse précipite les dissolutions métalliques, c'est que les particules acides sont plus fortement attirées par l'alcali que par le métal.

» Si une dissolution de cuivre dissout le fer et laisse aller le cuivre, si une dissolution d'argent dissout le cuivre et laisse aller l'argent, etc., n'est-ce pas que les particules acides sont plus attirées par le fer que par le cuivre, par le cuivre que par l'argent ?

» Les métaux rongés par un peu d'acide se changent en rouille, terre insipide et qui ne peut être dissoute par l'eau. Cette terre, infusée dans un peu plus d'acide, devient un sel métallique. Certaines pierres dissoutes dans des menstrues convenables deviennent des sels. Tout cela ne montre-t-il pas que les sels sont composés d'une terre sèche et d'un acide aqueux unis ensemble par attraction, et que la partie terreuse ne peut devenir sel, si on n'y ajoute une quantité d'acide assez grande pour qu'elle puisse ensuite être dissoute par l'eau ? »

Je ne pense pas qu'aucun chimiste contemporain de Newton ait possédé la notion juste et saine des principes de la chimie que résument ces lignes. Il est douteux que de son temps on en ait compris la force et la portée.

On peut donc considérer, non comme de vaines hypothèses, mais comme le fruit d'une expérience très-avancée, de longues et substantielles études, les réflexions suivantes de Newton :

« Les plus petites particules de matière peuvent être unies par les plus fortes attractions et composer des particules plus grosses dont la force attractive sera moins considérable : plusieurs de ces dernières peuvent s'unir, à leur tour, et composer des particules plus grosses dont la force attractive soit encore moins considérable, et ainsi de suite, en continuant la série, jusqu'à ce que la progression finisse par les plus grosses particules d'où dépendent les phénomènes chimiques et les couleurs des corps naturels. Jointes ensemble, ces dernières composent, enfin, les corps qui, par leur grandeur, tombent sous les sens.

» Les différents degrés de fluidité, de volatilité ou de fixité dépendront de la plus ou moins grande force d'union des parties ou de leur plus ou moins grande grosseur.

» Puisque les métaux, ajoute encore Newton, dissous dans les acides n'attirent à eux qu'une petite partie de l'acide, il est clair que leur force attractive ne s'étend qu'à de petites distances. Et comme, en algèbre, les quantités négatives commencent là où s'évanouissent et finissent les positives; de même, en mécanique, la force répulsive doit commencer à se manifester là où la force attractive vient à cesser.

» S'il en est ainsi, la marche de la nature sera simple et toujours conforme à elle-même. Elle accomplira tous les grands mouvements des corps célestes par l'attraction de gravité qui est mutuelle entre tous ces corps et elle accomplira presque tous les mouvements de leurs particules par une autre force attractive et répulsive qui est aussi mutuelle entre ces particules.

» Il y a dans la nature des agents capables d'unir les particules des corps, et c'est à la philosophie expérimentale à découvrir ces agents. »

Newton admet enfin qu'« à l'origine des choses, Dieu forma la matière de telle façon que ses particules primigènes, dont devait sortir par la suite toute nature corpo-

relle, fussent solides, fermes, dures, impénétrables et mobiles; avec telles grandeurs et figures, et en outre, telles propriétés, en tel nombre et en telle proportion qu'il convenait, à raison de l'espace où elles devaient se mouvoir, et de manière qu'elles pussent le mieux atteindre les fins pour lesquelles elles étaient formées.

» Par cela même que ces particules primigènes sont complétement solides, elles sont incomparablement plus dures qu'aucun des corps composés. Elles ne peuvent être ni usées, ni fractionnées. »

De même, qu'il serait difficile de définir mieux que ne le faisait Newton l'attraction moléculaire, à laquelle se rapporte l'affinité chimique, de même, la définition qu'il donne des atomes serait encore aujourd'hui la meilleure introduction à l'exposé des idées qu'il est possible de se former des atomes de la chimie actuelle, qui se confondent avec les particules qu'il nomme *primigènes*. Les chimistes du temps présent éludent, il est vrai, la difficulté, en laissant dans le vague tout ce qui concerne la nature de l'affinité ou celle des atomes. Ils obéissent ainsi aux habitudes louables de leur esprit, préférant se taire sur des sujets où manque la certitude; mais cette réserve n'est pas sans inconvénient, car ceux qui commencent l'étude de la chimie essayent naturellement de suppléer au silence du maître sur ces matières, les seules qu'on puisse aborder quand on est privé de laboratoire et qu'on n'est pas conduit à fixer toute son attention sur les détails des expériences et sur le maniement des appareils. Il n'est pas nécessaire d'ajouter qu'ils s'égarent, et que l'un des principaux obstacles à la diffusion des principes sains de la chimie tient, peut-être, à cette ignorance où le commençant est laissé sur la nature de la force qu'elle met en jeu et sur celle des atomes qu'elle considère.

« Les particules primigènes, ajoute Newton, ont en elles non-seulement la force d'inertie et sont soumises aux lois

passives du mouvement qui résultent nécessairement de cette force; mais, de plus, elles reçoivent perpétuellement le mouvement de certains principes actifs, tels que la gravité, la cause de la fermentation et de la cohérence des corps. »

Je termine ces citations par quelques lignes dans lesquelles Newton expose la vraie philosophie des sciences :

« Dire que chaque espèce de choses est douée d'une qualité occulte spécifique, par laquelle elle a une certaine puissance d'agir et de produire certains effets sensibles, c'est ne rien dire du tout. Mais déduire des phénomènes de la nature deux ou trois principes généraux de mouvement et faire voir ensuite comment les propriétés et les actions de toutes les choses corporelles découlent de ces principes constatés, ce serait faire un grand progrès dans la philosophie, quoique les causes de ces principes eux-mêmes ne fussent pas encore connues.

» Sur ce fondement, je ne fais pas difficulté, dit-il comme conclusion, de proposer les principes de mouvement dont j'ai parlé, parce que la nature entière les révèle de la manière la plus évidente, mais je laisse à d'autres le soin d'en découvrir les causes. »

Sans résoudre la question posée par Newton, plus tard Berthollet découvrit au moins un de ces principes généraux de mouvement dont l'application aux réactions fondamentales des sels les uns sur les autres, des acides et des bases sur les sels, constitue ce qu'on désigne sous le nom de *lois de Berthollet*.

Si l'on mêle, par exemple, du nitrate de chaux et du sulfate de soude, l'un et l'autre en solution dans l'eau, il se dépose du sulfate de chaux, et la liqueur retient du nitrate de soude.

Berthollet attribue avec raison l'échange de base et d'acide qui s'est opéré, non à de plus énergiques affinités, mais à la faible solubilité du sulfate de chaux. Il fait voir

qu'en général, lorsqu'on mêle deux solutions salines et que l'un des quatre sels susceptibles de prendre naissance est insoluble, celui-ci se forme, se dépose et détermine ainsi la production du sel correspondant complémentaire.

Berthollet attribue, enfin, à la cohésion plus grande du sel insoluble la cause qui détermine sa formation; mais lorsqu'on essaye de préciser à quels signes il reconnaît si la cohésion d'un sel est plus ou moins considérable, on est forcé d'accepter la solubilité et l'insolubilité, elles-mêmes, comme les seuls indices de la faiblesse ou de l'intensité de la cohésion. Aussi, dans l'exposé des lois de Berthollet, s'est-on contenté depuis longtemps de dire que, dans le mélange de deux solutions salines, si le sel insoluble possible se forme et se dépose, c'est parce qu'il est insoluble.

J'ai reconnu, cependant, que Newton avait signalé avec une rare prévoyance la plus ou moins grande force d'union des parties comme l'une des causes déterminantes de la fluidité ou de la fixité; car ce que Berthollet désigne sous le nom de *cohésion* consiste réellement en une diminution de volume, en un accroissement de densité, comme mes études sur les volumes atomiques le constatent ([1]).

Vient-on à comparer, par exemple, la magnésie, la chaux, la strontiane et la baryte dans leurs rapports avec l'acide sulfurique, on trouve que la condensation des éléments va en croissant du sulfate de magnésie au sulfate de baryte. Elle est au minimum dans le sulfate de magnésie, celui de ces quatre sulfates que l'eau dissout facilement; au maximum dans le sulfate de baryte, tout à fait insoluble.

Tous les sulfates solubles sont comparables, sous ce rapport, au sulfate de magnésie. Le sulfate de plomb, qui est insoluble, ressemble, au contraire, au sulfate de baryte.

La même relation s'observe entre le chlorure d'argent, le calomel, le chlorure de plomb et le sublimé corrosif. La

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXXIX, p. 1037 (1854).

condensation des éléments est au maximum dans le premier de ces corps, qui est le plus insoluble, au minimum dans le dernier, qui est le plus soluble.

L'iodure d'argent est plus condensé que le bromure, et celui-ci l'est plus que le chlorure du même métal, ce qui s'accorde avec les solubilités respectives de ces trois corps dans l'ammoniaque liquide.

Lorsqu'il s'agit d'un acide soluble dans l'eau, les sels qu'il forme avec les bases, pour un même état de saturation, sont d'autant plus solubles que l'acide s'est moins éloigné de son état primordial, c'est-à-dire que la condensation est plus faible, et d'autant moins soluble que celle-ci est plus forte.

Les phénomènes de double décomposition, dans l'eau, sont toujours déterminés par la production du composé le plus condensé et par sa précipitation.

Ainsi, une plus grande force d'union entre les parties, laquelle a pour mesure le rapprochement de celles-ci, c'est-à-dire leur condensation, est un signe d'insolubilité, comme le prévoyait Newton, une preuve d'accroissement de cohésion et une cause de double décomposition, comme le professait Berthollet.

Mais pourquoi cette condensation est-elle plus grande dans les sulfates de baryte et de plomb, et moindre dans les sulfates de magnésie et de cuivre? Pourquoi les phosphates sont-ils généralement insolubles, tandis que tous les nitrates et tous les acétates sont solubles? Nous l'ignorons, et si, pour répondre à de telles questions, il n'est pas nécessaire peut-être d'arriver à la connaissance absolue de la nature de l'affinité, du moins est-il indispensable d'en pénétrer plus profondément les lois.

Lavoisier ne s'était jamais expliqué au sujet de l'affinité; Newton voulait qu'avant d'en rechercher la nature, on fît une étude approfondie des lois auxquelles elle obéit. Mais le point de vue réservé qui avait été choisi par ces deux

grands hommes fit place, au commencement de ce siècle, à un point de vue nouveau : ils comparaient l'un et l'autre l'attraction chimique ou moléculaire à l'attraction générale. Davy, OErstedt, Ampère, Berzelius, notre confrère M. Becquerel et leurs imitateurs essayèrent de la rattacher spécialement aux attractions électriques, ou même de la confondre avec ces forces.

Une théorie électro-chimique propre à rendre compte des effets de l'affinité eût semblé impossible tant que l'électricité statique seule était connue des physiciens; mais la découverte de Volta et l'étude des propriétés de l'électricité dynamique ouvrirent une voie nouvelle. Il paraissait naturel de supposer un lien étroit, par exemple, entre la force de l'étincelle, qui détermine la combinaison de l'oxygène et de l'hydrogène pour la formation de l'eau, et celle de la pile, qui, opérant silencieusement et sans relâche la décomposition de ce liquide, amène l'hydrogène au pôle négatif et l'oxygène au pôle positif.

En renversant le mode d'action de l'électricité décomposante fournie par la pile, ne devait-on pas obtenir la représentation la plus naturelle de la force attractive qui unit les éléments de l'eau?

Davy essaya, le premier, de donner, au moyen de l'électricité, une explication des effets permanents dus à l'attraction chimique et des phénomènes passagers qui accompagnent la combinaison des corps. Il supposait qu'au contact d'un acide et d'une base leurs particules se chargent d'électricités contraires, et qu'au moment de la combinaison ces électricités se réunissent tout à coup. Le composé formé, la lumière ou la chaleur développées au moment de la combinaison s'expliquent facilement dans cette hypothèse.

Davy suppose donc que c'est l'attraction qui lie les particules des corps ; mais qu'en mettant en contact du soufre et du cuivre, par exemple, ils prennent des états électriques opposés ; qu'en les chauffant, les tensions électriques

s'exaltent; qu'enfin, les deux fluides électriques arrivés à une tension trop forte s'attirent et se confondent, produisant de la chaleur et de la lumière, tandis que le soufre et le cuivre, rapprochés par ce conflit, demeurent soudés par l'attraction, formant ainsi le sulfure de cuivre.

Ampère, modifiant cette hypothèse, considère les atomes comme étant doués d'une électricité propre et comme étant entourés d'une atmosphère électrique de nom contraire. Ce sont les atmosphères électriques qui, en se neutralisant, produisent la lumière et la chaleur; ce sont les électricités propres aux atomes qui produisent les combinaisons par leur action mutuelle. Ampère n'a donc pas besoin de faire intervenir l'attraction générale; il explique par le jeu d'une seule force les phénomènes passagers et les phénomènes permanents de l'action chimique. Mais Ampère eût volontiers cherché dans l'électricité la cause de l'attraction universelle elle-même.

Enfin Berzelius considère les molécules comme étant non-seulement électrisées, mais comme étant polarisées.

Ces diverses conceptions n'ont eu qu'une seule conséquence pratique. Davy, convaincu que la force qui réunissait les éléments des corps composés était de nature électrique, en conclut qu'en opposant à l'électricité de combinaison l'électricité de décomposition fournie par la pile, on analyserait tous les corps. Augmentant, en conséquence, la puissance voltaïque dont il disposait, il parvint à isoler les métaux des alcalis, ceux des terres, le bore et le silicium.

Après ce grand événement, les théories électro-chimiques n'ont plus rien appris qui fût propre à guider les chimistes, soit sur la nature de l'affinité, soit sur les lois qui en règlent l'intervention dans la formation ou dans la destruction des corps.

Il est resté démontré seulement que toute action chimique est accompagnée d'un mouvement électrique et que

toute combinaison chimique conductrice peut être disjointe, lorsqu'elle est placée entre les deux pôles d'une pile. Les métaux sont toujours amenés au pôle négatif, l'oxygène constamment au pôle positif, et les autres corps à l'un ou à l'autre des deux pôles, selon la nature des composés dans lesquels ils sont engagés.

Quand deux corps se combinent, il y a dégagement d'électricité, et quand deux corps se séparent, il y a absorption d'électricité.

Combien se produit-il d'électricité quand deux corps se combinent? Combien en consomme la séparation de ces mêmes corps? Ces deux questions ont été l'objet d'un examen attentif; les découvertes de Faraday et de M. Edmond Becquerel sur cette matière importante, ainsi que les travaux poursuivis par M. Favre dans la même voie, les ont éclairées d'un jour nouveau, en définissant avec précision les équivalents électriques, mais n'ont pas fourni aux chimistes une doctrine de l'affinité.

Après avoir reconnu que l'espoir de représenter l'affinité dans sa cause et dans ses effets comme une action purement électrique ne se réalisait pas et ne conduisait à aucune conception pratique, j'en étais revenu, dans les derniers cours que j'ai eu l'honneur de professer à la Faculté des Sciences, au point de vue suivant.

Acceptant l'affinité comme un fait, je constatais : 1° que la combinaison semblait possible tant que les corps mis en présence pouvaient dégager de la chaleur en agissant l'un sur l'autre, mais qu'à mesure que la combinaison se compliquait, la chaleur dégagée allait s'affaiblissant; 2° que pour séparer les corps combinés, il fallait leur restituer la chaleur qu'ils avaient perdue au moment de la combinaison.

Ainsi, et en prenant comme exemple la formation et la destruction de l'alun, je mettais en parallèle les faits suivants dans mes leçons de chimie générale en 1846 et 1847 :

Potassium et oxygène = potasse. — Vive chaleur et vive lumière.

Aluminium et oxygène = alumine. — Vive chaleur et vive lumière.

Soufre et oxygène = acide sulfureux ou sulfurique. — Chaleur et lumière.

Potasse et acide sulfurique = sulfate de potasse.— Chaleur.

Alumine et acide sulfurique = sulfate d'alumine. — Chaleur.

Sulfate de potasse et sulfate d'alumine = alun. — Chaleur.

Alun et eau = alun cristallisé. — Chaleur faible.

Passé ce terme, toute combinaison nouvelle devient impossible, comme on sait, et l'alun cristallisé semble le dernier produit réalisable de cet ordre de composés.

Réciproquement,

L'alun cristallisé, chauffé à 120 degrés, devient anhydre.

L'alun anhydre, chauffé au rouge, se convertit en acide sulfureux, oxygène, alumine, sulfate de potasse.

L'acide sulfureux, le sulfate de potasse et l'alumine, portés à des températures extrêmes, se convertissent eux-mêmes en oxygène, soufre, potassium et aluminium.

Les éléments qui se combinent pour former un composé chimique perdent donc de la chaleur. Les éléments d'un composé chimique qui se séparent ont donc besoin d'être portés à une température d'autant plus haute qu'ils ont émis plus de chaleur en s'unissant. Tout indique qu'ils recouvrent ainsi la chaleur qu'ils avaient perdue, et qu'ils la conservent jusqu'à ce qu'ils entrent de nouveau en combinaison.

La chaleur étant considérée comme un mouvement, la combinaison consisterait donc en une diminution de mou-

vement; elle cesserait d'être possible, lorsque les molécules du composé n'auraient plus de mouvement à perdre.

Quelle que soit la nature de cette intervention de la chaleur dans la formation et la destruction des composés chimiques, il faut y voir la somme et l'expression de toutes les forces mises en jeu pour la production successive des divers agglomérats d'une combinaison ou pour leur désagrégation. C'est donc avec un grand sentiment de la vraie nature des phénomènes chimiques que Lavoisier, dans ses équations, plaçait la chaleur au même rang que la matière, et qu'il mettait un si haut prix aux études de calorimétrie qui l'ont tant occupé.

L'extension que M. Regnault leur a donnée en ce qui touche les chaleurs spécifiques, et celle qu'elles ont reçue de M. Favre en ce qui concerne le dégagement de la chaleur au moment de la combinaison, préparent la chimie à passer de l'époque où elle n'envisageait que la matière à celle où elle prendra la force en considération.

Les nouvelles recherches auxquelles a donné lieu la théorie mécanique de la chaleur ont révélé à l'attention des chimistes la théorie mécanique de la chimie formulée par Jules-Robert Meyer. Ce profond physicien considère les phénomènes chimiques comme dus à une force attractive qui précipite les atomes les uns vers les autres. Leur choc, au moment du rapprochement, produirait la chaleur, l'électricité, la lumière. L'union des atomes une fois produite, il faudrait pour en opérer la séparation faire intervenir des forces moléculaires capables de les éloigner les uns des autres et de les porter à la limite où l'attraction, devenant nulle ou même négative, cesserait d'agir ou se changerait en répulsion.

On se trouve ainsi ramené aux vues simples de Newton et de Lavoisier. La combinaison chimique s'opère entre les corps pondérables. Ses effets permanents sont dus à l'attraction. Ses effets passagers sont dus aux pertes de

mouvement que les atomes éprouvent au moment de leur union.

Cependant, l'attraction générale étant admise comme une représentation nécessaire et suffisante de la force qui détermine les combinaisons chimiques, n'était-on pas conduit à effacer cette ligne de séparation depuis longtemps admise entre la cohésion et l'affinité? Ne convenait-il pas de voir une seule et même force, variant ses effets, dans les trois formes de l'agrégation : la *cohésion*, la *solution* et la *combinaison chimique?*

Non qu'il s'agisse de les confondre, car, leur cause première étant la même, il n'en serait pas moins indispensable de modifier son application dans ces trois circonstances, chacune d'elles ayant son caractère propre, distinct et persistant. De même qu'il serait toujours nécessaire de distinguer l'attraction générale de l'attraction moléculaire, il ne le serait pas moins de maintenir la distinction admise entre les trois formes de l'attraction moléculaire. Il n'est pas douteux pour moi que l'affinité elle-même une fois connue dans sa cause offrirait encore dans sa manière d'agir sur les corps l'occasion d'y reconnaître des modifications bien caractérisées, ainsi que l'a proposé depuis longtemps M. Chevreul.

Cependant, si l'action chimique, la force de dissolution et la cohésion sont de simples modifications de l'attraction générale, si elles ne constituent pas autant de forces spéciales, distinctes, ne doit-on pas s'attendre à voir l'affinité des chimistes, plus profondément étudiée, perdre son caractère particulier, devenir plus mécanique, se rapprocher, peu à peu, de ses deux congénères d'abord et enfin de l'attraction planétaire elle-même?

Or, la cohésion, la force de dissolution, semblables en ce point à l'attraction générale, constituent des phénomènes continus. La théorie atomique range, au contraire, l'affinité parmi les phénomènes discontinus.

Berthollet, en cela sans aucun doute guidé par Laplace, familier lui-même avec la philosophie de Newton, à laquelle il avait donné la plus éclatante consécration, Berthollet a longtemps soutenu, comme on sait, que les corps peuvent se combiner dans toutes les proportions. Il aurait appliqué volontiers aux phénomènes chimiques et aux forces qui les déterminent l'axiome de Linné : *Natura non facit saltus*, qui semble fait pour les êtres organisés, et si son opinion eût été confirmée, l'affinité eût été rattachée plus étroitement à la cohésion et à l'attraction générale. Proust, qui soutenait le contraire, fit triompher son avis. La théorie atomique de Dalton, confirmée bientôt par les expériences de Wollaston sur les sels à divers états de saturation, par les immenses travaux de Berzelius et surtout par les rapports simples et constants qu'il a signalés dans les sels du même acide et au même état de saturation, entre l'oxygène de la base et celui de l'acide, tous ces événements considérables ont contribué puissamment à maintenir, dans la pensée des chimistes, l'affinité comme ayant un caractère propre et comme n'ayant presque rien à emprunter à l'attraction générale.

En effet, quels liens établir entre cette attraction générale, agissant en raison des masses et en raison inverse du carré des distances; obéissant sans discontinuité à tous les changements quelconques de la masse, à toutes les variations quelconques de la distance, et l'affinité chimique?

Envisagée quant aux masses, l'affinité n'accepte pas que la combinaison puisse s'effectuer ni au-dessous d'un certain minimum, ni au-dessus d'un certain maximum. Entre les deux limites extrêmes, la théorie atomique, confirmée en cela par l'expérience universelle des chimistes, n'accepte pas non plus que les combinaisons puissent se multiplier à l'infini ; loin de là, elle en borne le nombre et elle n'admet que celles qui sont représentées par des atomes unis en

rapports simples, représentés par des nombres entiers, comme 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3, 2 : 3, 2 : 5, 2 : 7.

S'il est vrai que les expériences de MM. de Marignac et Debray aient rendu certaine l'existence de composés formés selon des rapports plus complexes, même dans la chimie minérale, rien n'indique, cependant, que leur formation ait lieu selon une loi de continuité, et que leur existence soit en désaccord, à cet égard, avec le principe fondamental de la théorie atomique.

Ainsi, l'action réciproque exercée par les atomes des corps, attractive à des distances insensibles, s'affaiblissant quand ils se séparent, devenant nulle ou même répulsive en changeant de signe, telle est encore, selon la définition de Newton, l'image la plus fidèle de l'affinité.

Mais, pour en concilier les effets avec les résultats incontestables sur lesquels la théorie atomique se fonde, il faut ajouter, avec Newton, que la figure des atomes doit être prise en considération. Il n'est pas difficile de comprendre, en effet, que l'action dépendant de la figure des atomes puisse limiter la production de leurs composés, et les astreindre à se réunir selon des rapports simples, exprimés par des nombres entiers.

Ampère, dans sa jeunesse, avait proposé aux chimistes de son temps une doctrine des combinaisons chimiques rappelant à la fois les principes de l'attraction newtonnienne et les lois de la cristallographie; elle excita peu d'intérêt; elle ne représentait, ni les idées absolues de l'affinité telle qu'on l'entendait alors, ni les idées du dualisme chimique tel que l'entendaient les interprètes de Lavoisier, ou du moins de ceux qui, donnant à sa nomenclature toute la force d'une doctrine, avaient vu dans la création d'un langage fait pour aider la mémoire par la logique, une représentation réelle de la constitution intime des corps composés.

Telle est, en effet, la puissance des formes du langage,

qu'il est nécessaire de faire un effort sur soi-même pour comprendre, par exemple, que dans un oxyde ou dans un sulfure, il se pourrait que le métal ne fût pas le corps maîtrisé, vaincu, subordonné, et que l'oxygène, le soufre ne soient pas les corps dominants. De même dans les sels. La nomenclature française, irréprochable parce qu'elle se borne à faire connaître la nature des corps unis pour former un composé, n'a jamais voulu définir l'arrangement qu'ils affectent dans la combinaison une fois réalisée. Lui donner ce sens, c'est en dénaturer l'emploi et la fausser.

La nomenclature française a voulu interpréter une classification naturelle. Elle a d'abord distingué les éléments et les substances composées. Dans les dernières, elle a formé des genres et caractérisé des espèces. Les genres ont été définis par l'élément commun à toutes les espèces : l'oxygène pour les oxydes, le soufre pour les sulfures, les acides carbonique, nitrique, pour les carbonates ou les nitrates; les espèces, par chacune des substances formant le complément du composé : oxyde de fer, de zinc; sulfure de plomb, d'argent; carbonate de chaux, nitrate de potasse.

Les chimistes français ont procédé en naturalistes, et comme ils créaient un langage nouveau, il leur a été permis de rendre les noms des genres singulièrement significatifs en variant les désinences.

Mais rien n'indique, ni dans ce nouveau langage ni dans l'exposé plein d'intérêt dans lequel Lavoisier en fait connaître l'origine et les principes, que de sa part et de celle de ses collaborateurs il y ait eu un autre but que celui qu'on vient de rappeler : ranger ensemble les composés qui ont un élément commun; indiquer quelles substances entrent dans chaque combinaison et dans quelle proportion. Quant à un arrangement moléculaire, à une constitution intime du composé, il n'en est pas question.

Aujourd'hui, on serait disposé à admettre que la théorie des combinaisons chimiques proposée par Ampère satisfait

le mieux aux lois générales de la mécanique, puisqu'elle repose sur l'attraction universelle, et aux lois particulières de la chimie, puisqu'elle fait intervenir, comme élément déterminant et caractéristique de la constitution des composés, la forme de leurs molécules, qui contiendraient au moins 4 atomes chacune dans le cas où elles seraient tétraédriques et jusqu'à 50 atomes pour d'autres solides.

Il ne serait pas équitable d'omettre à côté du nom d'Ampère celui de M. Gaudin. Les efforts de ce savant ingénieux, quelle que soit l'idée qu'on en prenne au sujet de leur portée et de leur avenir, ont eu du moins ce résultat, qu'ils ont amené les chimistes à tenir compte de certaines lois de symétrie dans l'ordonnance des formules des corps composés. Les corrections proposées par M. Gaudin, il y a quarante ans, en se fondant sur elles, ont été confirmées par l'expérience; elles ont préparé le remaniement des formules de tous les composés dont le carbone ou le silicium font partie, c'est-à-dire de toutes les combinaisons de la nature organique et de presque toutes celles dont l'étude constitue la minéralogie proprement dite.

La défense absolue du dualisme à outrance n'a plus conservé de partisans après les dernières luttes que Berzelius a soutenues avec un singulier éclat à la fin de sa vie, dans l'intérêt de cette doctrine.

Il est à remarquer que la théorie électro-chimique, considérant les éléments des corps comme obéissant aux deux forces électriques et les matériaux de tout composé comme s'unissant, deux à deux, pour former par agglomérations successives, et toujours deux à deux, des combinaisons de plus en plus complexes, marchait d'accord avec la nomenclature française. Il ne faut donc pas s'étonner que l'emploi du système moléculaire proposé par Ampère, modifié par M. Gaudin et généralement adopté avec diverses variantes par les chimistes qui, s'occupant de chimie organique, sont obligés de tenir compte des phénomènes de

substitution, ait rendu à la fois moins ardente la poursuite d'une théorie électro-chimique précise et moins confiante l'interprétation trop absolue de la nomenclature française.

On est ainsi amené à conclure qu'en ce moment, d'une part, la recherche d'une théorie électrique de l'affinité n'occupe plus guère, quoique de belles et utiles applications de l'électro-chimie aient été accomplies dans ces dernières années et se poursuivent avec grand succès; d'autre part, qu'il n'est pas possible de représenter au moyen de la nomenclature dualistique les composés chimiques si multipliés qu'enregistre chaque jour le système moléculaire.

On se trouve ainsi ramené de plus en plus vers la recherche expérimentale des types chimiques comme base de la classification des composés, abstraction faite de toute hypothèse sur l'arrangement intérieur de leurs éléments, ce qui constitue le vrai fondement de la nomenclature française bien comprise.

On se trouve ramené en même temps vers la pensée qui attribue aux molécules des corps composés une constitution plus complexe que celle qui dériverait de la nomenclature binaire, et qui en fait des systèmes planétaires ou cristallographiques, offrant la réunion de plusieurs atomes ou centres de force, mobiles dans le premier cas, fixes dans le second.

On en revient enfin à la pensée qui rattacherait directement l'affinité à l'attraction universelle.

Les vues de Newton ont rencontré dans ces derniers temps un appui inattendu et considérable dans les belles et importantes recherches que notre éminent confrère M. Henri Sainte-Claire Deville a consacrées au phénomène de la dissociation, l'une des plus grandes acquisitions, non-seulement de la chimie, mais de la philosophie naturelle.

Dire, en effet, qu'un liquide volatil mis en rapport avec un espace libre le remplit de sa vapeur et que la tension de

celle-ci augmente ou diminue régulièrement d'une manière continue, selon que la température s'élève ou s'abaisse, rien n'est plus conforme assurément aux lois de la mécanique.

Mais dire que l'acide carbonique se sépare de la chaux de la même manière; constater qu'il existe une tension de décomposition analogue à la tension des vapeurs et que l'évaporation d'un liquide ou la décomposition d'un carbonate s'effectuent en vertu des mêmes lois et offrent le même phénomène de continuité, c'est rattacher la combinaison chimique à la cohésion, c'est prouver que, sous certaines conditions, les lois qui président à l'agrégation ou à la séparation des molécules de la même nature sont également applicables, lorsqu'il s'agit de molécules de nature différente.

Sans affirmer que, dans tous les cas, la dissociation des composés offre les caractères d'un phénomène continu, il suffit que le cas soit fréquent, ainsi que l'ont prouvé les travaux de notre éminent confrère et ceux de ses élèves, pour qu'il soit permis d'assimiler les séparations moléculaires purement physiques et les séparations moléculaires chimiques, et pour qu'on ait le droit de rattacher désormais l'une à l'autre la cohésion et l'affinité, et toutes les deux à l'attraction universelle.

Il résulte de cet exposé sommaire :

1° Que Newton a donné de l'affinité chimique une notion à laquelle on n'a rien ajouté, quand il l'a rattachée à l'attraction générale et qu'il a montré comment, à une certaine distance des centres d'action moléculaire, elle peut devenir nulle et même répulsive;

2° Qu'Ampère a donné à cette vue son complément : en montrant que la forme des composés met une limite au nombre de combinaisons que deux éléments peuvent produire et qu'elle détermine les rapports selon lesquels ils peuvent s'unir; en laissant même prévoir le facile rempla-

cement des éléments les uns par les autres dans une molécule composée, sans que la stabilité de celle-ci en soit compromise;

3° Que Meyer a fait comprendre comment le choc des molécules se précipitant les unes sur les autres avec une vitesse extrême, pour produire les combinaisons, peut donner naissance aux phénomènes de chaleur, de lumière, d'électricité qui accompagnent l'action chimique;

4° Que M. Henri Sainte-Claire Deville, en découvrant le phénomène capital de la dissociation, a ouvert une voie nouvelle à la science, en rattachant les décompositions chimiques par un lien étroit au phénomène purement physique de la formaton des vapeurs;

5° Enfin, que les doctrines à l'aide desquelles on a voulu expliquer les phénomènes chimiques par une cause distincte, inconnue, ou par l'électricité, sont demeurées stériles, tandis que celles qui tendent à les faire rentrer sous les lois de l'attraction universelle se consolident, se rapprochent de plus en plus des faits et indiquent de mieux en mieux la route du progrès.

Il serait donc naturel, équitable et utile que le nom de Newton, que les définitions qu'il donne, tant de l'attraction moléculaire que des atomes chimiques, fussent conservés dans les ouvrages destinés à l'enseignement de la chimie.

Dans mon opinion, mais je la donne avec toute la réserve que de tels sujets exigent, la chaleur constitue la vraie mesure des énergies chimiques, tandis que, quant à présent, la lumière et l'électricité peuvent être plutôt considérées par le chimiste, soit comme des agents dont il tire parti, soit comme des phénomènes dont il constate l'apparition.

La *matière* et la *chaleur*, telle serait encore, et comme au temps de Lavoisier, la définition des deux objets sur lesquels la pensée des chimistes devrait surtout être dirigée.

Le moment viendra sans doute où, les lois auxquelles obéit l'attraction moléculaire étant connues elles-mêmes, on pourra prévoir ou expliquer la formation des composés, leur destruction, les préférences et les choix des éléments dans la formation des combinaisons, les affections spéciales dont les acides ou les bases témoignent dans la production des sels; mais, avant d'aborder ce dernier et difficile problème, il faut connaître autrement que par des suppositions le lien qui rattache la forme des cristaux d'une espèce chimique à l'arrangement des atomes, dont le groupement constitue les molécules qui sont les matériaux de ces cristaux.

J'espère que l'Académie me pardonnera de l'avoir si longuement entretenue de ces considérations historiques, et qu'elle comprendra quels intérêts s'y rattachent.

Mon but serait atteint si, d'un côté, j'avais contribué à porter plus vivement encore l'attention des chimistes sur les rapports qui unissent les mouvements de la chaleur aux transformations de la matière, et si, d'un autre côté, j'avais montré que le principe de la nomenclature française n'est pas antipathique au classement et à la dénomination des composés de la chimie organique ou moléculaire.

Lavoisier, en proposant la nouvelle nomenclature, déclarait que la Commission, dont il était l'organe éloquent, « n'avait pas voulu se livrer à de grandes discussions sur les principes constituants des corps et sur leurs molécules élémentaires; qu'elle s'était éloignée des chimistes systématiques, toujours prêts à accompagner les faits d'un appareil de raisonnement qui fait perdre de vue le fait en lui-même, et entre les mains desquels la science devient un édifice élevé par leur imagination. »

Il déclarait enfin que la Commission « avait cherché à appliquer à la chimie cette logique qui appartient à toutes les sciences : le nom de *classe* ou de *genre* rappelant, dans l'ordre naturel des idées, les propriétés communes à un

grand nombre d'individus, et celui d'*espèce*, les propriétés particulières à certains individus. »

Je ne sais si je m'abuse, mais il me semble, en outre, que ce duel des molécules antagonistes qu'on retrouve dans tous les phénomènes de la chimie et que rappelle si bien la nomenclature française, demeure incontestable, et qu'il ne faut renoncer à le peindre que lorsqu'on y est forcé. Mais l'acte de la combinaison une fois accompli, le duel terminé, la nomenclature française ne prétend pas dire que les deux corps qui ont agi l'un sur l'autre aient conservé leur caractère distinct dans la molécule nouvellement formée et ne se soient pas confondus dans un système complexe. C'est en cela que Berzelius, dépassant la pensée de Lavoisier, en exagérait le sens.

Ce n'est pas sans une légitime satisfaction qu'on a le droit de dire dans cette enceinte que, malgré les progrès qui ont métamorphosé le terrain de la science chimique, l'Académie n'a rien à regretter, ni sous le rapport de la doctrine, ni sous le rapport du langage, de ce que nos illustres prédécesseurs avaient fondé avec tant de prudence, de sagesse et même de génie.

ARGENTURE DU VERRE PAR LE SUCRE INTERVERTI;

PAR M. ADOLPHE MARTIN.

J'ai eu l'honneur de présenter à l'Académie des Sciences, le 1er juin 1863, par l'entremise de M. Le Verrier, un procédé d'argenture du verre s'appliquant spécialement aux instruments et expériences d'optique. L'emploi fréquent que j'en ai fait depuis lors m'a amené à corriger quelques inconvénients qu'il présentait, et je crois utile de le donner tel que je le pratique aujourd'hui.

On prépare quatre solutions, qui, conservées isolément, ne subissent aucune altération :

1° Une solution de 40 grammes de nitrate d'argent cristallisé dans un litre d'eau distillée.

2° De l'ammoniaque pure étendue d'eau.

On obtient le degré de concentration à peu près convenable en étendant 70 centimètres cubes d'ammoniaque pure à 24 degrés avec 1 litre d'eau; mais il est nécessaire de vérifier exactement le titre du liquide. Pour cela, on prend 15 centimètres cubes de la solution n° 1 de nitrate d'argent, et on y verse avec précaution de la solution ammoniacale à essayer. Il se forme d'abord un précipité brun, qui s'éclaircit ensuite, pour disparaître enfin lorsqu'on a versé assez d'ammoniaque. Si le titre de la liqueur est convenable, la quantité qu'il en aura fallu ajouter pour obtenir la limpidité sera exactement de 10 centimètres cubes.

3° Une solution de 40 grammes de potasse caustique pure dans un litre d'eau.

L'ammoniaque et la potasse doivent être parfaitement exemptes de carbonates.

4° On fait dissoudre 25 grammes de sucre dans 250 grammes d'eau; on ajoute 3 grammes d'acide nitrique ordinaire; on porte à l'ébullition, que l'on maintient pendant dix minutes environ pour produire l'inversion du sucre, et on laisse refroidir; puis, à l'aide d'une petite quantité de solution de potasse (n° 3), on neutralise presque entièrement, de manière à laisser cependant une légère acidité. On ajoute alors 50 centimètres cubes d'alcool pour empêcher la fermentation de se produire plus tard, et on étend avec de l'eau pour former le volume de $\frac{1}{2}$ litre si l'argenture doit être faite en hiver, ou plus si l'opération doit être faite en été.

Nous prendrons pour exemple d'argenture celle d'un miroir de 10 centimètres de diamètre.

On verse à la surface du verre, que l'on a épousseté à

l'aide d'un pinceau en blaireau, quelques gouttes d'acide nitrique concentré, et à l'aide d'un tampon de beau coton cardé, exempt de corps étrangers, on nettoie le verre avec soin, on le rince à l'eau et on l'essuie avec un linge fin bien propre. On fait ensuite sur la même surface un mélange de volumes à peu près égaux de la solution de potasse (n° 3) et d'alcool, et on s'en sert pour nettoyer le verre avec une touffe de coton. Ce liquide, de consistance un peu sirupeuse, a la propriété de mouiller le verre sans se retirer sur les bords, comme le fait un autre liquide. On plonge la face ainsi couverte du miroir dans une assiette contenant de l'eau pure, en ayant soin qu'entre la surface et le fond de l'assiette il y ait au moins $\frac{1}{2}$ centimètre d'épaisseur d'eau, ce que l'on obtient en soutenant le miroir avec trois petites cales de bois, et par un léger balancement on fait dissoudre dans l'eau la couche alcaline qui recouvrait le verre.

Dans un verre à pied de grandeur convenable, on verse successivement :

15 centimètres cubes de la solution de nitrate d'argent n° 1,

15 centimètres cubes d'ammoniaque étendue n° 2,

15 centimètres cubes de la solution de potasse n° 3,

15 centimètres cubes de la liqueur de sucre interverti n° 4.

Ce mélange est introduit dans une petite assiette, et on y porte rapidement le miroir qui était resté sur l'eau; on maintient ce dernier à $\frac{1}{2}$ centimètre du fond, comme on l'avait fait pour l'eau, et on agite doucement et d'une manière continue.

Si les liquides ont été bien préparés, la solution de nitrate d'argent, qui s'était troublée par la première addition d'ammoniaque, redevient limpide, et la transparence du mélange n'est pas altérée lorsqu'on y verse la potasse et le sucre

suite.

Le liquide définitif doit, au bout d'une demi-minute environ, se colorer en jaune rosé, jaune brun, puis noir d'encre. A ce moment, l'argent commence à se déposer sur les bords de l'assiette avec une couleur de platine; le verre s'argente ensuite, suivant une couche bien régulière sans marbrures prononcées; on continue à agiter de temps à autre, et lorsque le liquide, qui est devenu trouble et grisâtre, se couvre de plaques d'argent brillant, l'opération est terminée. On retire le miroir et on le lave avec soin sous un filet d'eau suffisamment abondant, et, après avoir passé rapidement de l'eau distillée à la surface, on le laisse bien sécher sur la tranche en l'appuyant sur des doubles de papier buvard.

La surface apparaît alors brillante et recouverte seulement d'un léger voile, que l'on enlève très-facilement à l'aide d'un tampon de peau de chamois portant un peu de rouge fin d'Angleterre; *mais si l'ammoniaque et la potasse sont bien décarbonatées et le nettoyage de la surface bien fait, l'argenture est parfaitement brillante et polie sous ce voile, et il n'y a pas lieu d'insister sur le frottement au tampon.*

Les principaux accidents qui peuvent se produire par suite de titrages inexacts des liquides sont les suivants.

Si l'ammoniaque est trop concentrée, le liquide définitif reste limpide et se colore en passant par les tons violacés; la lumière blanche réfléchie à la surface de séparation du verre et du liquide avant que l'argent apparaisse est colorée en violet. L'argenture qui se produit alors est tardive, très-mince, terne et jaune par transparence.

Lorsque l'ammoniaque est bien titrée, l'image réfléchie a des tons bruns, l'argenture se produit au bout de cinq minutes environ et donne une couche bleue par transparence et bien brillante par réflexion.

Des tons verdâtres à la réflexion avec des marbrures

persistantes proviennent d'un nettoyage insuffisant du verre.

Si l'ammoniaque est trop faible, le liquide se trouble quand on ajoute la potasse.

Aucun de ces inconvénients ne se présente si l'on a suivi exactement les titrages donnés ci-dessus.

La présence de carbonate dans l'ammoniaque ou la potasse peut, s'il est abondant, donner un précipité blanc qui se colore très-rapidement lorsqu'on y verse le sucre, et l'action réductrice se passe alors plutôt dans le liquide que sur la surface du verre. Même en petite quantité, le carbonate donne des plaques mates sur l'argenture, et le tampon ne les polit jamais bien.

Le degré de concentration de la solution de sucre a aussi de l'importance. Si elle est trop faible, l'action est lente et incomplète; mais il est facile d'augmenter la dose pendant le cours même de l'opération. Si elle est trop forte, l'action est trop rapide et se passe surtout dans le liquide; elle est difficile à modérer. Il y a toujours lieu de faire un essai préliminaire, attendu que la concentration du réducteur doit être en rapport avec la température extérieure.

La manière précédente d'opérer convient à tous les miroirs dont les dimensions n'excèdent pas 25 centimètres de diamètre; mais lorsqu'il sagit de plus grandes pièces, on est amené à manœuvrer plus lentement : le liquide peut se retirer des bords en passant de l'eau au bain d'argent, ce qui amène des taches d'argent mat et non adhèrent. Ce bain a eu le temps de se recouvrir de parcelles d'argent réduit qui donnent de petits trous dans la couche d'argent, ce qui est nuisible particulièrement lorsqu'on veut appliquer celui-ci sur un objectif destiné à l'observation du soleil, ainsi que l'a fait M. Léon Foucault. Dans ce cas, l'opération doit marcher régulièrement et avec une certaine lenteur. On peut alors se résigner à préparer un liquide un peu plus difficile à titrer, mais qui convient

parfaitement au but qu'on se propose. Voici le mode opératoire employé dans ce cas par M. Foucault; il ne diffère du précédent que par la manière dont l'eau est répartie dans les solutions, mais il n'introduit l'argent dans le liquide qu'en dernier lieu, ce qui est ici un avantage.

On fait une première solution de :

Soude caustique...............	6 grammes.
Ammoniaque à 20 degrés.......	12 cent. cubes.
Eau..........................	800 »

une deuxième de :

Nitrate d'argent...............	14 grammes.
Eau...........................	100 »
Ammoniaque à 20 degrés.........	20 »

et enfin une troisième de :

Sucre.........................	5 grammes.
Eau...........................	50 »

On intervertit le sucre, et on neutralise comme plus haut.

La surface, bien nettoyée, est recouverte avec un mélange de volumes égaux de sirop de sucre et d'eau (on emploie pour cela un tampon de coton enfermé dans un linge fin), puis plongée avec les mêmes précautions que ci-dessus dans la bassine de faïence, de cuivre argenté ou de gutta-percha, suivant les dimensions. Dans cette bassine, on a mis la solution de soude ammoniacale.

Le verre est soutenu avec des cales qui laissent au dessous de lui la plus grande épaisseur possible de liquide; on agite, et au bout d'un quart d'heure on ajoute les deux derniers liquides, que l'on vient de mélanger alors seulement.

La dose de sucre est variable avec la température, et on reconnaît par une expérience préparatoire que la quantité est convenable, lorsque le liquide définitif ne se colore

en brun rose qu'en un temps qui varie entre trois et cinq minutes.

Demi-argenture. — Enfin, M. Léon Foucault a, pour certaines expériences, imaginé l'emploi de ce qu'il appelait la *demi-argenture*. Il la pratiquait à l'aide de son ancien procédé; mais on l'obtient facilement avec l'un des deux qui précèdent, en arrêtant l'opération au moment où l'argent commence à apparaître sur le verre. On retire celui-ci de son bain, on le lave bien à l'eau distillée, et on fait sécher; mais il ne faut pas alors appliquer le tampon. La couche est à moitié aussi transparente que si l'on n'avait pas argenté; mais le pouvoir réflecteur du verre est déjà devenu assez grand pour qu'un pareil verre puisse servir également bien à observer en même temps deux objets différents, l'un par réflexion, l'autre par transmission, ce qui offre de grandes ressources dans beaucoup d'expériences d'optique et d'études astronomiques.

MÉMOIRE

sur quelques réactions donnant lieu à la production de l'oxychlorure de carbone et sur un nouveau composé volatil de platine;

PAR M. P. SCHÜTZENBERGER.

En vue de réaliser la synthèse directe de l'oxychlorure de carbone, j'ai fait passer un mélange de chlore et d'oxyde de carbone secs sur de l'éponge de platine chauffée dans un tube de verre à une température voisine du rouge sombre. Dans ces conditions, on constate la production de proportions notables de gaz phosgène, mais en même temps il y a entraînement d'une grande quantité d'un composé platinique solide, qui vient se déposer dans les parties froides du tube. Suivant que la température est plus ou moins élevée et le

courant gazeux plus ou moins rapide, le composé platinique se réunit immédiatement au delà de la partie chauffée du tube, sous forme d'un anneau jaune-brun et fondu, prenant une texture cristalline en se solidifiant, ou bien est entraîné et se dépose dans toute la longueur du tube sous forme d'une poudre floconneuse jaune clair, qui ne tarde pas à l'obstruer complétement.

Je me sers avantageusement d'un tube de verre de Bohême peu fusible, de 1 mètre de long, renfermant à l'une de ses extrémités de l'éponge bien sèche et peu comprimée, sur une longueur de 40 centimètres environ, maintenue entre deux tampons d'amiante ; l'autre extrémité est fixée dans un ballon tubulé à long col, dont la tubulure porte un tube recourbé à deux angles droits. L'extrémité de ce tube plonge dans un peu d'eau. On chauffe la partie qui renferme le platine sur une grille à analyse organique de façon à amener la face inférieure du verre au rouge sombre naissant.

L'oxyde de carbone est dégagé de sa solution dans le chlorure cuivreux, lavé à l'eau et séché. On arrive ainsi à volatiser tout ou presque tout le platine. La poudre jaune est transvasée dans un flacon bien sec; chauffée vers 150 degrés, la poudre floconneuse fond en donnant un liquide jaune-rougeâtre qui se fige par le refroidissement en une masse jaune-rougeâtre à texture cristalline.

Dans certaines circonstances, dépendant des conditions de température et de la rapidité du courant gazeux, j'ai obtenu un produit fondant déjà à 130 degrés. La variabilité du point de fusion semble donc indiquer qu'il peut se former plusieurs produits de composition variable.

Quoi qu'il en soit, la matière jaune offre les caractères suivants :

1° *Action de la chaleur.*—A une température voisine du rouge, elle se décompose en platine métallique et oxychlorure de carbone, en même temps une portion du corps se

volatilise et vient se déposer dans les parties froides du tube sous forme d'un liquide jaune foncé, se figeant immédiatement en une masse cristalline peu colorée.

Le composé étant volatil à une température très-voisine de celle qui détermine sa destruction, ne peut être volatilisé que sous l'influence d'un courant gazeux qui l'entraîne mécaniquement. Dans la préparation précédente, le courant gazeux est fourni par l'excès d'oxyde de carbone. Distillé seul dans une très-petite cornue, il est partiellement entraîné par les produits de sa décomposition.

L'action d'une chaleur forte et vivement appliquée sur le composé platinique placé dans une toute petite cornue fournit un moyen commode et rapide pour obtenir le gaz phosgène qui se trouve cependant souillé d'oxyde de carbone.

2° *Action de l'eau.* — Le composé platinique est très-sensible à l'action de l'humidité. Exposé à l'air humide, il noircit en peu d'instants. L'eau se décompose avec effervescence; il se dégage de l'acide carbonique mêlé d'oxyde de carbone, et il se précipite du platine métallique sous forme d'un noir très-divisé, retenant au plus 2 à 3 pour 100 de chlore. L'eau séparée par filtration du noir renferme de l'acide chlorhydrique. Je n'ai pu y démontrer la présence de l'acide formique ni celle de l'acide oxalique.

Les modes de production et de décomposition du composé platinique ne laissent aucun doute sur sa constitution; il est formé de platine, de chlore et d'oxyde de carbone.

La formule la plus simple, et que l'on est tenté d'adopter, serait :

$$COPtCl^2,$$

donnant par la chaleur :

$$COPtCl^2 = COCl^2 + Pt,$$

et par l'eau :

$$COPtCl^2 + H^2O = CO^2 + Pt + 2ClH.$$

Cette formule exige :

Carbone	4,05
Platine	66,55
Chlore	23,90

Quelques analyses faites avec le produit brut m'ont donné les résultats suivants :

(L'analyse peut être faite en dosant le carbone comme à l'ordinaire. Quant au platine et au chlore, on décompose un poids donné par l'eau en ajoutant un peu d'ammoniaque et en chauffant quelques instants au bain-marie, filtrant et lavant; le platine resté sur le filtre est calciné et pesé; le liquide filtré est précipité par le nitrate d'argent en présence de l'acide azotique. Ou bien on dose sur une portion séparée le platine en décomposant la matière placée au fond d'un creuset en porcelaine, par un peu d'eau, desséchant avec précaution et calcinant; le chlore est dosé sur une autre portion au moyen de la chaux.)

	Matière.		
I.	0,448	Platine (2e méthode)	0,278
II.	0,812	Platine (1re méthode)	0,500
III.	1,3025	Chlorure d'argent (1re méthode)	1,258
IV.	1,433	Chlorure d'argent	1,317
		Platine (1re méthode)	0,888
V.	2,0878	Platine	1,302
VI.	1,0135	Acide carbonique	0,194

nombres qui, traduits en centièmes, donnent :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Platine...	62,06	61,57	»	61,9	62,3	»
Chlore...	»	»	23,8	22,7	»	»
Carbone.	»	»	»	»	»	5,22
Oxygène.	»	»	»	»	»	»

Malgré la concordance sensible de ces résultats obtenus avec des produits provenant de diverses opérations, j'ai

pensé que la différence très-notable entre le platine trouvé (62 en moyenne) et le platine calculé par la formule $CO\,Pt\,Cl^2$ pouvait tenir à la présence d'une certaine quantité de chlorure platinique; j'ai dû chercher les moyens de purifier le corps et de le faire cristalliser. Après quelques essais, j'ai constaté que le tétrachlorure de carbone séché sur le sodium se prêtait à cette opération.

Ce liquide dissout facilement le corps à chaud et le dépose par le refroidissement sous forme de fines aiguilles jaunes. On décante l'eau mère et l'on dessèche à 50 degrés dans un courant d'air sec.

Le produit ainsi purifié a donné :

	Matière.		
I...	0,663	Chlorure d'argent............	0,6175
		Platine (1re méthode).........	0,421
II...	1,1885	Platine (2e méthode).........	0,757
III..	0,595	Chlorure d'argent (2e méthode).	0,563
IV..	1,269	Acide carbonique............	0,250
V...	0,785	Acide carbonique............	0,131

Ces nombres, traduits en centièmes, donnent :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Platine.......	62,5	63,7	»	»	»
Chlore........	22,9	»	23,4	»	»
Carbone......	»	»	»	5,3	4,55
Oxygène......	»	»	»	»	»

Le produit pur ne s'éloigne pas beaucoup par sa composition du produit brut. Les résultats analytiques ne permettent donc pas d'adopter la formule $CO\,PtCl^2$ et conduisent à l'expression $(CO)^3\,Pt^2Cl^4$ qui donne :

Platine..................	63,5
Chlore..................	22,9
Carbone.................	5,8
Oxygène.................	7,8

On s'explique ainsi la présence de l'oxyde de carbone qui accompagne l'acide carbonique ou le gaz phosgène dans les produits de décomposition par l'eau ou la chaleur. Quant à la constitution chimique, elle peut recevoir une interprétation naturelle. Deux atomes de platine tétratomique sont reliés en une chaîne fermée par trois chaînons de carbonyle diatomique, les quatre affinités restantes sont saturées par du chlore :

```
         Cl          Cl
         |           |
  CO  —  Pt  —  CO — Pt  —  CO
  |      |           |      |
  |      Cl          Cl     |
  |_________________________|
```

D'après cela on peut le considérer comme du tétrachlorure de diplatinocarbonyle.

Le composé plus simple $COPtCl^2$ serait le dichlorure de platinocarbonyle :

```
        Cl
        |
  Cl —  Pt
        ||
        CO
```

Il serait possible qu'en chauffant le produit précédent à une température convenable, on arrivât à dégager CO et à former $2(COPtCl^2)$.

Voici encore quelques réactions, que je crois nouvelles, qui m'ont fourni du gaz phosgène.

Si dans le tétrachlorure de carbone CCl^4 on remplace Cl^2 par O, on doit obtenir $COCl^2$.

Je suis arrivé à ce résultat :

1° En chauffant en vase clos à 200 degrés, pendant plusieurs heures, un excès de perchlorure CCl^4 avec de l'oxyde de zinc sec,

$$CCl^4 + ZO = CCl^2O + Cl^2Z.$$

Mais comme l'oxyde de zinc réagit sur l'oxychlorure de

carbone, d'après l'équation

$$ZO + CCl^2O = ZCl^2 + CO^2,$$

le gaz qui s'échappe à l'ouverture du tube ne renferme que peu d'oxychlorure ($\frac{1}{20}$ environ), mélangé de beaucoup d'acide carbonique.

Cependant j'ai pu nettement le caractériser par son odeur suffocante et sa décomposition par le sodium qui donne CO.

2° En faisant passer sur de la ponce chauffée à 400 degrés environ un mélange de vapeur de chlorure de carbone et d'oxyde de carbone, il se produit beaucoup d'oxychlorure, probablement d'après l'équation

$$2(CCl^4) + CO = COCl^2 + C^2Cl^4.$$

3° De même, un mélange d'acide carbonique et de vapeur de chlorure de carbone fournit, en passant sur de la ponce à 400 degrés, des quantités très-notables de gaz phosgène, probablement d'après l'équation

$$CCl^4 + CO^2 = 2\,COCl^2.$$

Ces deux réactions pourraient aisément servir à la préparation de ce gaz, qui à vrai dire ne serait pas pur, mais ne contiendrait que de l'oxyde de carbone ou de l'acide carbonique.

4° Il est possible que l'anhydride hypochloreux en réagissant sur le sulfure de carbone qu'il faudrait étendre de beaucoup de chlorure de carbone, donnât du gaz phosgène en même temps que du chlorure de thionyle.

On sait, en effet, d'après les recherches de M. Wurtz, que Cl^2O s'unit directement à S pour donner $SOCl^2$; avec S^2C on aurait peut-être

$$S^2C + 3\,Cl^2O = 2\,SOCl^2 + COCl^2.$$

RAPPORT SUR LA CONSERVATION DES VINS [1]

(Extrait).

Amiral, j'ai réuni, le 20 juin 1868, la Commission que vous avez chargée d'étudier les procédés recommandés par M. Pasteur pour prévenir les maladies des vins. Cette séance avait pour objet : en premier lieu, de prendre connaissance des résultats de la mission que trois membres venaient de remplir dans le midi de la France, par ordre de Votre Excellence; et, en second lieu, de discuter les propositions qu'il conviendrait de soumettre, dès à présent, à l'approbation du Ministre. Après un examen général et approfondi du sujet, les questions suivantes ont été mises en discussion :

Première question. — *Les procédés de chauffage préconisés par M. Pasteur pour prévenir les maladies des vins paraissent-ils décidément assez efficaces pour qu'il convienne d'en conseiller, dès maintenant, l'application aux vins de campagne, destinés soit aux bâtiments de la flotte, soit aux colonies ?*

Cette question a été résolue à l'unanimité dans le sens de l'affirmative, et voici les faits qui ont servi à former l'opinion de la Commission.

1° Toutes les expériences faites sur les vins en bouteilles par M. Pasteur, qui sont rapportées dans le grand ouvrage qu'il a publié sous le titre d'*Etudes sur le vin :*

La Commission a pu vérifier, chez M. Pasteur lui-même, la parfaite exactitude de quelques-unes de ces expériences.

Ainsi, en 1863, un savant viticulteur de la Côte-d'Or,

---

[1] Adressé à S. Exc. l'Amiral Ministre de la Marine et des Colonies, par M. de Lapparent, Directeur des Constructions navales.

M. Marey-Monge, avait adressé un certain nombre de bouteilles à M. Pasteur; celui-ci en chauffa la moitié, laissant l'autre moitié à l'état naturel. Une bouteille de chaque tas a été soumise, en mars dernier, à la Commission, qui a trouvé le vin chauffé parfaitement conservé, tandis que le vin non chauffé avait un goût très-prononcé d'*amertume*, qui est la maladie spéciale aux grands vins de Bourgogne. En plaçant une goutte de ce vin sous le miscroscope, M. Pasteur fit voir à la Commission le parasite particulier à l'amertume.

La Commission remarqua, en outre, dans le laboratoire de M. Pasteur, une bouteille debout, vide aux deux tiers, close simplement par un bouchon de liége, et dont l'étiquette annonçait qu'on avait commencé à la mettre en vidange le 3 juin 1865. Le vin, très-ordinaire, puisqu'il n'avait coûté que 45 centimes le litre, avait pris la couleur particulière aux vins vieux, mais ne manifestait, à la dégustation, aucun caractère d'acidité ou d'amertume. Dans les mêmes circonstances, un pareil vin, non chauffé, aurait passé à l'aigre en quelques jours.

2° Les procédés de M. Pasteur, dont celui-ci n'avait fait usage que pour les vins en bouteilles, et qui sont depuis bientôt deux années appliqués en grand, par des négociants intelligents, sur divers points de la France, notamment à Orléans, Béziers et Narbonne:

Dans la première de ces villes, la Commission a pu, grâce à la parfaite obligeance de M. Rossignol, voir fonctionner l'appareil imaginé par cet habile négociant, et avec lequel il a déjà chauffé 3000 hectolitres de vin environ. Cet appareil consiste en une barrique de 6 hectolitres, dont un fond a été enlevé et remplacé par une chaudière de cuivre étamé, terminée par un long tube. Le fond de la chaudière, pleine d'eau, est placé sur un fourneau, et c'est l'eau qui transmet sa chaleur au vin qui remplit le tonneau. Quand le thermomètre indique la température vou-

lue, on cesse le feu et on vide le vin chauffé dans la barrique où il doit être conservé. Interrogé sur la valeur du procédé, M. Rossignol a répondu que tout ce qu'il pouvait dire, c'est que, depuis qu'il expédiait des vins soumis au chauffage à des clients, il n'avait pas reçu d'eux le moindre reproche, tandis qu'antérieurement les plaintes étaient assez fréquentes.

A Béziers, le chauffage du vin s'exécute sur une grande échelle, chez plusieurs propriétaires ou négociants, à l'aide du puissant et ingénieux appareil inventé par MM. Giret et Vinas. Cet appareil comprend deux organes, l'un appelé le *caléfacteur*, l'autre le *réfrigérant*. Le vin, préalablement élevé à une hauteur convenable, à l'aide d'une pompe aspirante et foulante, pénètre dans le réfrigérant, à sa base, s'élève jusqu'au sommet et passe de là dans le caléfacteur, où il est chauffé au bain-marie; ensuite il retourne à la partie supérieure du réfrigérant et, en descendant, communique une partie de sa chaleur au vin froid qui monte et dont il n'est séparé que par une mince paroi. L'un des inventeurs, M. Giret, a fait goûter aux Membres en mission du vin de sa dernière récolte qu'il avait fait chauffer, parce qu'il menaçait de tourner à l'aigre. Ce vin est encore très-potable. Il y a plus: la petite perte qui se fait toujours, lorsqu'on remplit une bouteille au robinet, est recueillie dans une baille placée au-dessous de ce robinet. Lorsque la Sous-Commission s'est présentée dans les chaix de M. Giret, le vin contenu dans cette baille représentait la perte d'une semaine. A la dégustation, ce vin a paru, naturellement, plus plat que celui du foudre, mais sans aucune saveur acide. M. Giret déclara que, s'il n'avait pas été chauffé, il aurait passé au vinaigre en moins de vingt-quatre heures. Enfin, un négociant de Béziers a eu l'heureuse idée d'acheter tous les vins qui avaient un commencement de maladie, de *couper*, pour ainsi dire, celle-ci par le chauffage et de mêler ce vin chauffé avec une certaine quantité de bon vin.

On dit qu'il produit, de cette manière, une boisson très-recherchée, et sur laquelle il réalise de forts beaux bénéfices.

Ces faits confirment ceux qui ont été observés dans quelques-uns de nos ports militaires, Brest et Rochefort, en particulier, et qui méritent d'être signalés.

A Brest, une Commission spéciale divisa en deux parties une barrique de 500 litres, dont une moitié seulement fut chauffée à une température de 63 degrés. Puis les deux vins, ayant été introduits dans des barriques bien conditionnées et scellées, furent placés sur le vaisseau *le Jean-Bart*, et firent la campagne de 1866, qui dura dix mois. Au retour du bâtiment, la Commission, après avoir reconnu l'état parfait de conservation extérieure des deux barriques, constata :

a. Que le vin chauffé était limpide, doux, moelleux, avec cette jolie couleur de rancio particulière aux vins vieux; qu'en un mot il était parfaitement en état d'être délivré de nouveau, comme vin de campagne;

b. Que le vin non chauffé était également limpide, mais plus couvert, avec une saveur astringente passant à l'acide; que ce vin était encore buvable, mais qu'il convenait de le consommer de suite, si l'on voulait éviter qu'il ne se perdît entièrement ([1]).

L'expérience faite à Rochefort est encore plus curieuse et plus concluante : on introduisit les deux vins, chauffé et non chauffé, chacun dans un flacon d'une capacité de 10 litres et qui fut remplie à moitié. Chaque flacon fut clos

---

([1]) Depuis la rédaction de ce Rapport, j'ai eu occasion d'examiner, à Brest, le 13 juillet dernier, dans les bureaux de M. Lefèvre, chef de la Manutention des vivres, deux bouteilles de ce même vin : l'une contenant le vin chauffé, et l'autre le vin non chauffé. Ces bouteilles étaient placées depuis bientôt trois ans dans une armoire et closes par un simple bouchon de liége. J'ai trouvé le vin non chauffé complétement converti en vinaigre, tandis que le vin chauffé est encore très-potable; il exhale même une odeur aromatique.

par un bouchon de liége traversé par un tube de verre à deux boules, qui mettait l'intérieur du flacon en communication avec l'air extérieur, tout en évitant l'introduction des poussières. Le flacon contenant le vin chauffé fut enfin placé dans la *vinaigrerie* de Rochefort, où il séjourna pendant quatorze jours. A l'issue de cet intervalle, la Commission ayant constaté que le vin n'avait éprouvé aucune altération, on plaça, à côté du premier, le flacon de vin non chauffé et on laissa s'écouler encore une semaine. Au bout de ce temps, on reconnut que le vin non chauffé avait déjà contracté une saveur acide très-prononcée, tandis que le vin chauffé était toujours inaltéré!

Enfin, la Commission a fait elle-même une expérience sur le vin chauffé devant elle, à Orléans. On retira de deux bouteilles contenant l'une du vin chauffé, l'autre du même vin non chauffé, la valeur de deux verres, et on replaça les bouchons. Au bout de trois jours, un voile très-sensible s'était formé sur le vin non chauffé. On constata au microscope que ce voile n'était encore formé que de *fleurs de vin* (*mycoderma vini*), mais qui ne tardèrent pas à dégénérer en fleurs de vinaigre (*mycoderma aceti*). Aujourd'hui, ce vin est devenu imbuvable, tandis que le vin chauffé, quoique ayant perdu quelque chose de sa force et de ses qualités, à cause de son contact prolongé avec l'air, n'accuse aucune trace d'acidité et est encore très-potable.

De tout ce qui précède, il résulte évidemment qu'il y a un avantage considérable à chauffer les vins qui doivent voyager et aller dans des parages où l'élévation de la température, l'absence de magasins convenables et le défaut de soins les exposent à des altérations qui les privent, pour le moins, de ces qualités hygiéniques et fortifiantes qu'on doit attendre de cette excellente boisson.

En conséquence, comme il doit être fait à Toulon une expédition de 700 hectolitres de vin pour le Gabon, en septembre prochain, la Commission insiste pour que la

plus grande partie en soit chauffée et qu'on n'en réserve qu'une fraction, 100 hectolitres au plus, à l'état naturel, pour servir de terme de comparaison. Dans ce cas, il conviendra de ne toucher à la réserve de vin non chauffé que quand il ne restera plus que la même quantité, à peu près, du vin chauffé, et de consommer alors l'un et l'autre simultanément, en tenant bien compte de tous les phénomènes qu'ils pourront présenter.

Deuxième question. — *A quel degré convient-il de chauffer le vin?*

Dans l'origine, M. Pasteur portait la température du vin à 75 degrés centigrades. Mais des observations subséquentes lui ont démontré qu'on pouvait se borner à une température beaucoup moins élevée. Aujourd'hui, il dit formellemen qu'il convient de se tenir entre 50 et 60 degrés.

A ce sujet, les avis ont été partagés dans le sein de la Commission. La majorité a été d'avis que, puisque l'on n'avait reconnu aucun inconvénient à une surélévation de température, il était prudent de se tenir dans le voisinage de la limite supérieure et d'établir que la température du vin chauffé devrait être maintenue entre 55 et 60 degrés. La minorité aurait désiré que l'on ne dépassât pas 55 degrés, donnant pour motif, d'abord, que l'on réduirait la petite perte [1] d'alcool qui accompagne toujours le chauffage du vin, et, en second lieu, que le vin reviendrait plus promptement à la température normale. Mais c'est là un détail assez peu important, surtout en ce qui concerne les vins ordinaires. S'il s'agissait de vins fins, mon opinion serait de ne pas dépasser 52 degrés, afin d'éviter tout ce qui pourrait diminuer le *bouquet* du vin.

---

[1] Cette perte est nulle. (*Note des Rédacteurs.*)

TROISIÈME QUESTION. — *Conviendra-t-il de* viner *les vins chauffés, comme on le fait habituellement, c'est-à-dire de les additionner de* 1 *pour* 100 *d'alcool avant de les expédier?*

Le vinage a pour objet, non-seulement de mettre le vin en état de résister plus longtemps aux causes d'altération auxquelles il sera exposé, mais en outre d'augmenter sa tonicité et ses qualités fortifiantes, ce qui est surtout nécessaire dans les climats très-chauds, comme ceux de nos colonies. Au point de vue unique de la conservation du liquide, M. Pasteur affirme, ce qui paraît plausible, que le vinage devient inutile quand le vin a été chauffé; mais, comme la remarque vient d'en être faite, il n'en est plus de même au point de vue hygiénique. Les marchés exigent que les vins présentés en recette soient au titre de 12 pour 100 d'alcool au moins; en conséquence, les vins délivrés aux bords ou expédiés aux colonies doivent être au titre de 13 pour 100. La Commission a été unanimement d'avis que ce titre devait être maintenu pour les vins chauffés. Ceux-ci perdent environ un demi pour cent d'alcool dans l'opération du chauffage ([1]); il conviendra donc de les additionner de 1 $\frac{1}{2}$ pour 100 d'alcool, avant le départ. Il est bien entendu que si le vin est logé dans des barriques ayant déjà servi, celles-ci auront été lavées soit avec de l'eau bouillante, soit, ce qui est préférable, à l'aide d'un jet de vapeur qui détruit toutes les végétations qui auraient pu se former sur les parois intérieures de la barrique; puis combugées et enfin méchées. Le méchage est une pratique bien essentielle, attendu que l'acide sulfureux, en se dissolvant

([1]) On ne comprend pas comment cette perte pourrait s'effectuer. Aussi, n'est-elle pas réelle. M. Pasteur, ayant assisté aux opérations de la Commission et ayant titré lui-même les vins avant et après le chauffage, a constaté qu'il n'y avait pas trace de perte en alcool. (*Note des Rédacteurs.*)

dans le vin, est un obstacle au développement des parasites que l'air pourrait ramener dans les barriques, lorsqu'un vide se fait dans celles-ci, à la suite de l'évaporation d'une partie de leur contenu. Il est presque inutile d'ajouter que les barriques renfermant le vin chauffé ne devront être ouillées qu'avec du vin ayant subi la même préparation.

QUATRIÈME QUESTION. — *Quel appareil convient-il d'employer pour le chauffage des vins?*

En ce qui concerne les vins de campagne de la Marine impériale, dont la Commission s'est uniquement occupée, M. le Commissaire aux subsistances de Toulon a déclaré que l'appareil devrait être assez puissant pour fournir 500 hectolitres environ de vin chauffé, par journée de dix heures.

Aucun des appareils que la Commission a vu fonctionner n'approcherait, au moins individuellement, d'une pareille production. Avec celui de M. Rossignol, d'Orléans, on n'atteindrait qu'au chiffre de 30 hectolitres, et le grand appareil de MM. Giret et Vinas n'en produit pas plus de 120. Il faudrait donc en établir au moins trois, ce qui serait assez incommode et encombrant. Cette question préoccupait beaucoup la Commission. Mais elle a eu la bonne fortune, d'après les conseils de M. l'ingénieur Brun, de la résoudre de la manière la plus complète, par la transformation en chauffe-vin de l'ingénieux réfrigérant de M. Perroy, officier supérieur du génie maritime, qui est employé réglementairement à bord pour la production de l'eau douce.

Cet appareil consiste en une caisse plate, carrée, renfermant un serpentin que l'eau de mer enveloppe librement. On introduit la vapeur par un des orifices du serpentin, elle se condense dans les spires et sort en eau à l'autre extrémité. Si à l'eau de mer réfrigérante, on substituait le vin à chauffer, celui-ci serait rapidement porté à la température voulue. Un réfrigérant du plus grand modèle con-

firma toutes les prévisions du calcul. Voici les résultats d'une des expériences faites en présence de la Commission :

Température du vin avant le chauffage	25°
» après »	55°
Nombre de litres chauffés par heure............	5 320
Pression de la vapeur	3^{atm}
Température de la vapeur	135°
Poids de vapeur liquéfiée par heure............	266^{kil}
Température de la vapeur liquéfiée............	39°
Nombre de calories absorbées par le vin.........	164 920
» » cédées par la vapeur.........	171 836
Pertes de calories	6 916
Charbon nécessaire pour produire 266 kil. de vap.	44^{kil}
Prix du charbon à raison de 34 fr. les 1 000 kil...	$1^{fr}\ 51^{c},3$
» par hectolitre de vin chauffé ...	$0^{fr}\ 02^{c},8$

L'appareil produirait 532 hectolitres dans une journée de dix heures, avec une dépense totale de 5 à 6 centimes par hectolitre. Il est vrai que la température initiale du vin était assez élevée ; mais dans une installation définitive, le vin chauffé devra passer dans un second appareil à la place de la vapeur et céder une partie de sa chaleur au vin froid, qui sera ensuite introduit dans le premier pour achever de chauffer.

La majorité de la Commission désire que l'enveloppe soit faite, soit en plaques d'étain fin, soit en tôle doublée d'une plaque mince d'étain. La minorité pense que les plaques de cuivre, bien étamées à l'intérieur, avec de l'étain de première qualité, seraient parfaitement suffisantes, d'autant plus que l'appareil est facile à visiter et que, d'ailleurs, le dépôt de la matière colorante du vin a bientôt recouvert toutes les surfaces d'une couche adhérente qui les isole du liquide. Une opinion s'était répandue d'après laquelle il ne conviendrait pas de mettre le vin chauffé en contact avec des parois métalliques autres que l'argent ou le platine. Cependant la Commission a constaté, particulière-

8.

ment dans la vaste usine de MM. Privat et Thomas, qu'il était fait usage sur une grande échelle de tuyaux de conduite de vin en cuivre nu, par la raison, déjà énoncée plus haut, que les parois se couvrent rapidement d'un vernis isolant. Toutefois la Commission ne saurait admettre l'emploi du cuivre non étamé, et veut qu'on fasse usage d'un étain bien pur, qu'il est facile de rencontrer dans le commerce.

Pour estimer l'influence de l'étain sur le vin chauffé, celui-ci a été passé cinq fois de suite dans un petit serpentin d'essai en étain pur, à une température moyenne de 65 degrés; puis on a fait l'analyse de ce vin, dans lequel on n'a pu constater la présence de l'étain, mais seulement des *traces* impondérables de fer, de cuivre et de plomb. Du reste, la couleur et les autres qualités du vin n'étaient nullement altérées. Un des dégustateurs de la Manutention des vivres, auquel les deux vins ont été présentés, mais sans qu'on lui désignât lequel des deux avait été chauffé, a même donné la préférence à ce dernier, malgré la répétition des chauffages. L'avis unanime de la Commission est donc que des parois métalliques en étain réellement fin ne peuvent exercer aucune influence fâcheuse sur le vin chauffé au contact desdites parois.

Cinquième question. — *Quelle destination convient-il de donner aux barriques de vin chauffé en présence de la Sous-Commission à Toulon?*

Il a été chauffé en présence de la Sous-Commission à Toulon, dans le petit appareil à serpentin en étain, trente et une barriques d'une capacité de 250 litres environ. La Commission est d'avis qu'il serait opportun d'embarquer ces barriques sur la frégate *la Sybille*, commandée par M. le Capitaine de frégate Brossolet, qui était Membre de la Commission. La moitié de ce vin pourrait être consommée vers la fin de la première campagne de la frégate, qui repren-

drait l'autre moitié l'année suivante, si aucun symptôme d'altération ne s'était manifesté. Cette expérience de deux années, par toutes les latitudes, serait fort intéressante.

En résumé, la Commission est d'avis que :

1° Le chauffage des vins, sans qu'on puisse affirmer qu'il assure indéfiniment leur durée, les préserve, au moins fort longtemps, de toute altération et mérite d'être appliqué aux vins de campagne, particulièrement à ceux que l'on expédie aux colonies ; il convient, en conséquence, de faire une première application en grand de ce procédé, au chargement qui doit être expédié en septembre prochain, au Gabon, sauf à en laisser une petite fraction à l'état naturel, pour servir de terme de comparaison ;

2° Le vin doit être chauffé à une température comprise entre 55 et 60 degrés centigrades ;

3° Le vin chauffé doit être viné de 1 $\frac{1}{2}$ pour 100 d'alcool, de manière à être au titre de 13 pour 100 d'alcool, titre réglementaire des vins de campagne expédiés aux colonies : si, par hasard, le vin, avant la chauffe, ne possédait pas le titre de 12 pour 100 exigé par les marchés, on devrait le lui rendre (1) ;

4° L'appareil dont il conviendra de se servir est le réfrigérant de M. l'ingénieur Perroy, convenablement modifié, c'est-à-dire que l'enveloppe en tôle zinguée aura été remplacée par une enveloppe en étain pur, ou en cuivre fortement étamé ;

5° Enfin il conviendra d'embarquer sur la frégate *la Sy-*

---

(1) Le Rapport reproduit dans ses conclusions l'opinion déjà énoncée à la page 111; il admet que le vin pour être tonique et fortifiant a besoin d'être riche en alcool. Il serait permis de soutenir le contraire. Les vins les plus estimés ne sont pas les plus riches en alcool, il s'en faut. L'alcool au delà de 8 à 9 pour 100 n'est plus qu'un élément de conservation. Au point de vue hygiénique, il exerce alors une action plus nuisible qu'utile. Le vin alimentaire ne devrait pas dépasser 10 pour 100 en alcool, et le grand mérite du procédé de M. Pasteur, c'est de le rendre de garde dans ces conditions qui sont les meilleures pour la santé des consommateurs.

(*Note des Rédacteurs.*)

bille, lorsqu'elle se rendra de Brest à Toulon, les trente barriques qui ont été chauffées dans ce dernier port, en présence de la Sous-Commission.

En terminant ce Rapport, Amiral, je dois exprimer à Votre Excellence le vœu que la Commission du chauffage des vins soit rendue permanente, et que Votre Excellence veuille bien donner des ordres pour que tous les documents qui vous seront adressés au sujet de cette importante question lui soient communiqués; c'est, je crois, la seule manière d'arriver à se former une conviction basée sur des faits multipliés et authentiques.

MÉMOIRE SUR LES MATIÈRES COLORANTES DES GRAINES DES NERPRUNS TINCTORIAUX;

PAR M. P. SCHÜTZENBERGER.

La graine de Perse et ses pigments ont fait l'objet de nombreux travaux, dont quelques-uns ont jeté un peu de lumière sur la question, sans cependant fixer définitivement la composition immédiate de ce produit tinctorial. En laissant de côté les recherches les plus anciennes de Kane, nous citerons particulièrement le Mémoire de Gellaty (*Edinburgh New philosophical Journal*, VII, p. 262). Ce chimiste a montré que la graine dite *de Perse* contient un principe colorant, soluble dans l'eau et dans l'alcool, susceptible de se dédoubler, par l'ébullition avec l'eau chargée d'acide sulfurique, en sucre et en un second pigment soluble dans l'alcool, mais insoluble dans l'eau. La matière soluble à laquelle il donne le nom de *xanthorhamnine* serait, d'après cela, un glucoside qu'il représente par la formule

$$C^{23}H^{14}O^{14} + 5HO$$

(ancienne notation).

Le pigment insoluble produit du dédoublement, ou la

rhamnétine, aurait pour formule

$$C^{11}H^{5}O^{5}.$$

M. Bolley, frappé de l'analogie que ces corps présentent avec le quercitrin et la quercétine, est tenté d'admettre l'identité des matières colorantes du quercitron et de la graine de Perse.

En vue de résoudre cette dernière question, j'ai entrepris, il y a quelques années, des recherches en commun avec M. Bertèche. Admettant avec Gellaty que la xanthorhamnine est un glucoside, nous n'avons fixé notre attention que sur la rhamnétine obtenue par l'ébullition d'une décoction de graines de Perse avec de l'eau aiguisée d'acide sulfurique. Il se précipite, dans ces conditions, une quantité abondante de matière jaune, insoluble dans l'eau. Le précipité lavé, séché et épuisé par l'alcool bouillant, a fourni, après filtration, une solution déposant par refroidissement des aiguilles jaunes, que nous avons purifiées par des cristallisations répétées dans l'alcool et l'éther.

Le produit ainsi obtenu, et séché à 150 degrés, a fourni des nombres conduisant à la formule

$$\mathrm{C}^{12}H^{10}\mathrm{O}^{5}\ (^{1}).$$

La solubilité dans l'eau bouillante est notablement plus forte que celle de la quercétine; nous en avons conclu, en nous fondant, en outre, sur l'analyse élémentaire qui donne près de 2 pour 100 de carbone en plus, à la non-identité des deux corps.

La question en était là lorsque M. J. Lefort, dans un Mémoire publié *in extenso* dans le *Moniteur scientifique* (t. IX, p. 649), a remis en doute la plupart des faits qui semblaient acquis à la science.

D'après ses conclusions, toutes les variétés de graines de nerprun ne contiennent qu'*un seul* principe colorant solu-

---

(1) $C = 12$, $O = 16$, $H = 1$.

ble (rhamnégine) et *un seul* principe insoluble (rhamnine). Ce dernier se forme aux dépens de la rhamnégine par une simple *transformation moléculaire,* il est isomérique avec elle. Cette transformation est provoquée dans une foule de circonstances, et n'est accompagnée d'aucune mise en liberté de glucose ou sucre quelconque. Tous deux répondent à la formule

$$C^{12}H^{6}O^{5} + 2HO$$

(ancienne notation).

« On voit donc, dit-il, que la rhamnégine et la rhamnine sont deux corps parfaitement définis et tout à fait isomères; la preuve qu'il en est bien ainsi, c'est la prompte et facile transformation de la rhamnégine et de la rhamnine sous les influences les plus diverses et *sans qu'il s'opère un dédoublement quelconque de la substance initiale.* »

Ces résultats, contraires à ceux de M. Gellaty et aux miens, m'ont amené à reprendre l'étude de la graine de Perse. Dès les premiers pas, j'ai pu me convaincre que les faits principaux annoncés par M. Gellaty sont exacts, et que les observations contradictoires de M. Lefort reposent sur une illusion. Cette vérification m'a été d'autant plus facile, que M. Lefort avait mis à ma disposition des échantillons de ses produits purs. La rhamnégine pure donnée par M. Lefort, séchée à 150 degrés, m'a fourni à l'analyse des nombres concordants avec les siens.

Quant à la rhamnine (produit donné par M. Lefort), au lieu de :

Carbone	52,97
Hydrogène	5,89

j'ai trouvé :

Carbone	54,40; 53,87
Hydrogène	5,91; 5,72

En chauffant au bain-marie à 100 degrés une solution aqueuse de cette rhamnégine additionnée de quelques cen-

tièmes d'acide sulfurique, on voit se précipiter d'abondants flocons jaunes; la réaction terminée, le liquide filtré, incolore, neutralisé par du carbonate de baryte, fournit, avec le réactif de Fehling, une abondante réduction d'oxydule de cuivre, et laisse, après évaporation au bain-marie, un résidu sirupeux doué d'une saveur très-sucrée.

J'ai préparé, avec de la rhamnégine *pure et cristallisée* obtenue par le procédé de M. Gellaty, suivi aussi par M. Lefort, une assez forte proportion de ce sucre (15 à 20 grammes), et j'ai pu étudier sa composition et quelques-unes de ses propriétés. Le doute n'est donc plus possible : la rhamnine ou xanthorhamnine est bien un glucoside.

L'analyse élémentaire du produit insoluble obtenu par le dédoublement sulfurique de la rhamnégine (tant celle de M. Lefort que celle que j'ai préparée moi-même) a donné :

Carbone, 61,65; hydrogène, 4,60.

Ces nombres confirment pleinement ceux que j'avais publiés il y a quelques années avec M. Bertèche, et s'éloignent très-notablement de ceux donnés par le rhamnine de M. Lefort (carbone, 54,40; hydrogène, 5,91).

La rhamnine insoluble de M. Lefort n'a pas été préparée par l'action de l'acide sulfurique sur la rhamnégine soluble, mais elle a été extraite directement de la graine par le procédé suivant décrit par lui :

« La graine est pulvérisée grossièrement, la poudre est délayée dans de l'eau qu'on chauffe. On jette le tout sur un tamis de crin et on lave le dépôt avec un filet d'eau qui entraîne la rhamnine en petite paillettes nacrées d'un beau jaune d'or que l'on purifie par des cristallisations dans l'alcool et des lavages à l'éther. »

Il est donc établi, d'après ces expériences :

1° Que la rhamnégine soluble dans l'eau renferme environ :

Carbone, 52,68; hydrogène, 5,61.

2° Le produit insoluble de son dédoublement sulfurique contient environ :

Carbone, 61,6; hydrogène, 4,55.

3° La rhamnine insoluble dans l'eau, extraite directement de la graine de Perse par M. Lefort, et confondue par lui avec le produit du dédoublement sulfurique, renferme environ :

Carbone, 54,40; hydrogène, 5,91.

Ceci posé, nous entrons dans le détail des expériences qui nous permettent, je crois, de fixer avec assez de certitude la composition des matières colorantes de la graine de Perse.

La graine, réduite en poudre grossière, a été épuisée par l'alcool chaud dans un appareil de déplacement continu. Le liquide suffisamment saturé a été abandonné à l'évaporation spontanée. Il s'est formé une abondante cristallisation, et le liquide s'est presque pris en masse. Le tout jeté sur une toile a été exprimé fortement. Les eaux mères, en se concentrant, ont encore fourni un peu de matière cristalline que l'on a jointe à l'autre, tandis que le liquide séparé, brun et sirupeux, a été conservé dans une fiole fermée pendant près de six mois sans rien déposer. Après ce laps de temps, je l'ai évaporé à sec et repris par l'alcool. La solution est restée sirupeuse pendant près de deux mois, puis s'est prise en une masse de grains volumineux arrondis, formés d'aiguilles groupées au centre. Ces cristaux ont été également exprimés fortement et mis à part.

La première cristallisation, délayée et lavée à l'alcool froid, puis dissoute dans l'alcool chaud, a fourni, après refroidissement et addition d'un peu d'éther, un abondant dépôt de fines aiguilles d'un beau jaune-citron pur. Ces aiguilles, lavées à l'éther et séchées, constituent la rhamnégine de M. Lefort ou la xantorhamnine de Gellaty, dont les principales propriétés sont décrites dans le Mémoire

de M. Lefort. Elle est très-soluble dans l'eau et l'alcool, très-peu soluble dans l'éther, la benzine et le sulfure de carbone. Sans saveur ni odeur sensibles, elle ne fermente pas et ne réduit pas le réactif de Fehling; elle fond à une température assez élevée en un liquide transparent jaune foncé. Au-dessus de son point de fusion, elle commence à se décomposer. Chauffée sur une lame de platine, elle se boursoufle et brûle avec flamme en laissant un résidu de charbon.

ANALYSE DU PRODUIT SÉCHÉ A 150 DEGRÉS.

Rhamnégine préparée et analysée par moi.

	Matière.	Acide carbonique.	Eau.
I	0,3470	0,6595	0,193

Rhamnégine préparée par M. Lefort et analysée par moi.

II.....	0,3165	0,608	0,160
III....	0,3875	0,7485	»

Rhamnégine préparée et analysée par M. Lefort.

IV....	0,375	0,7185	0,2065
V.....	0,487	0,922	0,271

Ces nombres, traduits en centièmes, donnent :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Carbone....	51,82	52,39	52,68	52,97	52,38
Hydrogène..	6,17	5,61	»	6,11	6,18

Action de l'acide sulfurique étendu et bouillant sur la rhamnégine. — J'ai employé, pour étudier le dédoublement de la rhamnégine, un produit cristallisé une première fois, exprimé, lavé à l'éther après dessiccation et cristallisé une seconde fois dans l'alcool. La solution aqueuse de rhamnégine additionnée de $\frac{1}{20}$ environ d'acide sulfurique, et chauffée au bain-marie à 100 degrés, se trouble et donne en très-peu de temps un abondant précipité jaune. Lorsque la réaction est terminée, le liquide est filtré après re-

froidissement. Le dépôt bien lavé à l'eau chaude est séché et purifié par des lavages à l'alcool et à l'éther. Le liquide neutralisé par le carbonate de baryte, filtré de nouveau et concentré dans le vide, fournit le sucre sous forme d'un sirop épais, incolore, de saveur très-sucrée et incristallisable.

La rhamnétine ainsi préparée avec les premières cristallisations de rhamnégine, est insoluble dans l'eau et l'éther, à peine soluble dans l'alcool bouillant. De l'alcool à 92 pour 100, bouilli pendant un quart d'heure en présence de la rhamnétine en excès et filtré chaud, ne dépose pas de cristaux par le refroidissement. Ces résultats ne s'accordent pas avec ceux que nous avions observés, M. Bertèche et moi, en opérant sur le dépôt formé par l'ébullition d'une décoction aqueuse de graines avec l'acide sulfurique : ce dépôt cède à l'alcool bouillant un principe soluble et cristallisable dans ce liquide, et soluble dans l'éther. Il existe donc avec évidence deux rhamnétines, l'une soluble dans l'alcool et l'éther, l'autre insoluble. J'appellerai la première *rhamnétine* β et la seconde *rhamnétine* α.

La rhamnétine, séchée à 150 degrés, a donné à l'analyse :

Matière.	Acide carbonique.	Eau
0,322	0,725	0,127

nombres qui, traduits en centièmes, donnent :

Carbone	61,40
Hydrogène	4,58

Chauffée avec de l'acide acétique anhydre, la rhamnétine α donne un acétate ou dérivé acétique, incolore ; cristallisable dans l'alcool, qui le dissout aisément, en petits feuillets blancs insolubles dans l'eau et saponifiables à 100 degrés par les alcalis et les terres alcalines.

La rhamnétine acétique, soumise à l'analyse, a donné :

I	Matière 0,226 ;	Ac. carb. 0,490 ;	Eau 0,094
II....	» 0,3495 ;	» 0,7555 ;	» 0,1345
III...	» 0,831.	Solut. de soude à 1 équiv. par lit., 5^c, 5	

Ces nombres, traduits en centièmes, donnent :

	I.	II.	III.
Carbone.........	59,12	58,87	»
Hydrogène.....	4,62	4,27	»
Acétyle.........	»	»	28,45

Pour établir la relation qui relie la rhamnétine α à la rhamnégine ou xanthorhamnine, j'ai dû étudier le sucre produit par le dédoublement, déterminer sa composition et les doses respectives de sucre et rhamnétine formés.

Sucre de rhamnégine. — Le liquide séparé par filtration de la rhamnétine, étant saturé avec du carbonate de baryte, filtré de nouveau et évaporé dans le vide, laisse un résidu sirupeux épais, incristallisable, fort déliquescent et hygroscopique, de saveur très-sucrée, réduisant énergiquement la liqueur de Fehling et ne fermentant pas en contact avec la levûre; le sucre dévie à droite le plan de la lumière polarisée. Pour une épaisseur de 8 centimètres, une solution à 72,5 pour 100 a donné une déviation moyenne de 23 degrés, ce qui permet de calculer pour le sucre solide séché dans le vide sous une longueur de 100 millimètres, une déviation approximative de 39°,5. Avec le rayon rouge, et une longueur de 5 centimètres, une solution à 1,71 pour 100 a donné une déviation de 2°,3, ce qui donne pour le sucre pur, avec une longueur de 10 centimètres, une déviation de 26°,7; d'où $(\alpha)_r = 17°,8$ environ (mesure faite avec l'appareil aux franges). Il faut beaucoup de temps pour arriver à la dessiccation complète dans le vide. La substance n'est alors pas complétement solide; elle se laisse pétrir comme de la cire et s'affaisse sur elle-même; chauffée sur une lame de platine, elle fond, se boursoufle et brûle avec flamme en développant une odeur particulière.

Séché dans le vide, le sucre a donné à l'analyse :

	Matière.	Acide carbonique.	Eau.
I......	0,5795	0,8345	0,388

Chauffé à 100 degrés il perd de l'eau, brunit assez fortement, en développant une odeur de caramel, et se transforme en une masse amorphe complétement solide qui donne :

	Matière.	Acide carbonique.	Eau.
II......	0,5505	0,903	0,3625

Ces nombres, traduits en centièmes, donnent :

	I. Sucre séché dans le vide.	II. Sucre séché à 100 degrés.
Carbone......	39,27	44,73
Hydrogène....	7,43	7,31

Quantité de sucre formée dans le dédoublement.

Rhamnégine, 1,326; a donné	Rhamnétine.	0,5675
	Sucre......	0,847

Soit, pour 100 de rhamnégine :

Sucre...............	63,88
Rhamnétine.........	42,79
Eau fixée...........	6,67

La rhamnégine originaire chauffée à 140 degrés avec l'anhydride acétique fournit un dérivé acétique, insoluble dans l'eau, incolore, très-soluble dans l'alcool, difficilement cristallisable. Il a donné à l'analyse :

I.... Matière 0,3675; Ac. carb. 0,741; Eau 0,17[illegible]
II.... » 1,078. Soude à 1 équiv. par lit. empl., 8 [illegible]cent.

nombres qui, traduits en centièmes, donnent :

	I.	II.
Carbone.............	54,99	»
Hydrogène..........	5,17	»
Acétyle.............	»	31,9

D'après ces résultats, on est conduit aux formules suivantes :

a.	Rhamnégine...............	$C^{24}H^{32}O^{14}$
b.	Rhamnétine (α)............	$C^{12}H^{10}O^{5}$
c.	Sucre séché dans le vide.....	$C^{6}H^{14}O^{6}$
d.	Sucre séché à 100 degrés.....	$C^{6}H^{12}O^{5}$

(Ce sucre est isomère avec la mannite.)

e. Équation du dédoublement :

$$\underset{\text{Rhamnégine.}}{C^{24}H^{32}O^{14}} + 3H^{2}O = \underset{\text{Rhamnétine.}}{C^{12}H^{10}O^{5}} + 2(C^{6}H^{14}O^{6}).$$

f.	Rhamnégine hexacétique....	$C^{24}H^{26}(C^{2}H^{3}O)^{6}C^{14}$
g.	Rhamnétine diacétique.....	$C^{12}H^{8}(C^{2}H^{3}O)^{2}C^{5}$

THÉORIE :

	Rhamnégine.	Rhamnégine acétique.	Rhamnétine.	Ramnétine acétique.
Carbone.....	52,94	54,27	61,53	60,37
Hydrogéne...	5,88	5,52	4,27	4,40
Acétyle......	»	32,4	»	27,36

	Sucre $C^{6}H^{14}O^{6}$.	Sucre $C^{6}H^{12}O^{5}$.
Carbone.......	39,55	43,90
Hydrogène.....	7,69	7,31

	POUR 100 DE RHAMNÉGINE l'équation conduit à	POUR 100 DE RHAMNÉGINE l'expérience a donné
Rhamnine.........	43,0	42,79
Sucre.............	66,7	63,88
Eau fixée.........	8,1	6,67

Nous avons vu plus haut que les eaux mères de la première cristallisation de rhamnégine n'avaient fourni de nouveaux cristaux qu'après un temps de repos de plusieurs mois. Ces nouveaux cristaux sont plus fusibles que les premiers, et bien qu'ils donnent à l'analyse les mêmes nombres que les premiers, ils s'en distinguent encore d'une manière très-nette par la nature de la rhamnétine qu'ils donnent en se dédoublant. Cette rhamnétine (β) est, en *effet, beaucoup plus* soluble dans l'alcool, au sein duquel

elle cristallise facilement par refroidissement ou évaporation spontanée; elle est aussi soluble dans l'éther; en un mot, elle offre les caractères de la matière colorante décrite par M. Bertèche et moi, sous le nom de *xanthorhamnine*.

De mes nouvelles expériences, il ressort clairement qu'il existe deux rhamnégines (α, β); l'une β, plus soluble et plus difficilement cristallisable que l'autre, donne par l'ébullition avec l'acide sulfurique étendu, une rhamnétine β beaucoup plus soluble que l'autre dans l'alcool.

La première cristallisation de rhamnégine est surtout formée de rhamnégine α, avec un peu de β. En effet, le produit du dédoublement ne cède à l'acool bouillant que très-peu de produit cristallisable, avec $\frac{9}{10}$ de matière insoluble. La seconde cristallisation donne, au contraire, beaucoup de produit soluble dans l'alcool, avec $\frac{1}{10}$ au plus de produit insoluble. Il est encore à remarquer que le dérivé acétique de la rhamnégine β cristallise dans l'alcool en grains arrondis formés d'aiguilles groupées au centre. Ce dérivé acétique fond à une température plus basse que l'acétate α. Quant aux résultats analytiques ils conduisent, soit à l'isomérie des produits, soit à des différences très-faibles, pouvant peut-être amener à l'idée que la rhamnégine et la rhamnétine β sont les homologues supérieurs de la rhamnégine et de la rhamnétine α. On a, en effet, trouvé un peu plus de carbone et d'hydrogène.

Analyses.

Rhamnégine β.

Matière.	Acide carbonique.	Eau.
0,3595	0,690	0,1905

Soit, pour 100 :

Carbone.............	52,34
Hydrogène..........	5,88

Rhamnétine β.

	Matière.	Acide carbonique.	Eau.
I.......	0,321	0,720	0,125
II.......	0,312	0,705	0,124
III......	0,3375	0,762	0,136
IV......	0,356	0,817	0,157

Soit, pour 100 :

	I.	II.	III.	IV.
Carbone.....	61,17	61,62	61,65	62,41
Hydrogène...	4,32	4,41	4,47	4,76

Rhamnétine acétique β.

Matière : 1,028. Soude à 1 équivalent par litre : 6 cent.

Soit, pour 100 :

Acétyle.................. 25,09

THÉORIE POUR LES HOMOLOGUES SUPÉRIEURS.

	$C^{25}H^{34}O^{14}$.	$C^{18}H^{12}O^{6}$.	$C^{18}H^{10}(C^{2}H^{3}O)^{2}O^{6}$.
Carbone......	53,7	62,90	»
Hydrogène...	6,0	4,80	»
Acétyle......	»	»	25,9

Il nous reste à parler de la rhamine de M. Lefort, ou de la matière colorante insoluble dans l'eau contenue naturellement dans les graines.

Ce produit a donné à l'analyse :

	Matière.	Acide carbonique.	Eau.
I.......	0,2855	0,5695	0,152
II.......	0,329	0,650	0,1695

Son dérivé acétique a donné :

	Matière.	Acide carbonique.	Eau.
III......	0,3535	0,7235	0,1665
IV......	0,3205	0,6665	0,158

nombres qui, traduits en centièmes, donnent :

	I.	II.	III.	IV.
Carbone	54,40	53,87	55,81	56,71
Hydrogène ...	5,91	5,72	5,23	5,47

Il est à remarquer que, pour la rhamnégine, le carbone du dérivé acétique est plus fort que celui du produit initial, tandis qu'il est plus faible pour la rhamnétine.

La rhamine de M. Lefort se comporte à cet égard comme la rhamnégine; il y a donc lieu de supposer qu'elle représente un glucoside de la forme

$$C^{12}H^{10}C^{5} + C^{6}H^{14}O^{5} - H^{2}O = C^{18}H^{22}O^{10},$$

la rhamnégine étant un glucoside de la forme (1)

$$C^{12}H^{10}O^{5} + 2(C^{6}H^{14}O^{7}) - 3H^{2}O = C^{24}H^{32}O^{14}.$$

Théorie.

	$C^{18}H^{22}O^{10}$.	$C^{18}H^{16}(C^{2}H^{3}O)^{6}O^{10}$.
Carbone........	54,29	55,38
Hydrogène	5,52	5,23

Dans ce premier travail j'ai eu surtout pour but d'étudier aussi exactement que possible, en me servant des données acquises, la composition immédiate de la graine de Perse et la composition élémentaire de ses pigments. Je crois avoir résolu le problème, autant que l'analyse élémentaire permet de le faire. Dans un prochain Mémoire, je chercherai par l'étude des dérivés à mieux fixer la constitution de ces corps.

(1) M. Lefort admet aujourd'hui que la transformation moléculaire qu'il a signalée ne se produit que sous l'influence d'un acide très-faible.

DE L'ALTÉRATION DES DOUBLAGES DE NAVIRES ET DES MOYENS D'EN PRÉJUGER LA NATURE [1];

PAR M. ADOLPHE BOBIERRE,

Docteur ès Sciences, Directeur et Professeur de Chimie de l'École supérieure des Sciences de Nantes.

Dans ses recherches récentes sur les causes d'altération des doublages [2], M. Becquerel a déterminé avec précision, au moyen de la boussole des sinus, la force électromotrice produite par le contact de l'eau de mer avec différents métaux ou alliages employés par la marine. Ce savant a pu reconnaître, dans le cours de ses expériences, qu'en regard des altérations générales propres à un doublage déterminé, il y a des corrosions résultant du défaut d'homogénéité physique ou chimique de la substance métallique mise en expérience. L'hétérogénéité physique résulte de l'écrouissage souvent très-inégal des plaques à doublage. L'hétérogénéité chimique est la conséquence de l'aigreur des métaux, de leur nature arsenicale sulfureuse ou plombifère, enfin, de la liquation qui s'est opérée pendant le refroidissement des lingots destinés au laminoir. Les nombreuses analyses de doublage que j'ai faites depuis près de vingt ans m'ont permis de constater que l'analyse chimique peut, dans des circonstances nombreuses, donner aux armateurs des indications utiles, en établissant, par exemple, que tel laiton a été laminé à chaud ou à froid [3], que le zinc y est mal réparti, que du plomb s'y trouve en proportion anormale; mais, s'il y a des circonstances dans

---

(1) Communication faite au Congrès des Sociétés savantes réuni à la Sorbonne, le 15 avril 1868, et à la Société académique de Nantes.

(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXXV.

(3) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XLVII, p. 357; t. LIX, p. 124.

lesquelles l'analyste peut préjuger, avec quelque confiance, le mode d'altération à la mer, il s'en présente, — et elles sont nombreuses, — où la prudence ne lui permet pas de formuler une conclusion.

Depuis la publication de mon travail sur les doublages de navires ([1]), j'ai été préoccupé de la recherche des moyens propres à renseigner les navigateurs sur la durée probable des doublages, non qu'il soit très-important de déterminer à l'avance si un alliage s'usera rapidement ou lentement, puisque les conditions actuelles de l'assurance maritime ne permettent guère de laisser le même doublage plus de deux ou trois ans en place sans réparer la carène du navire, mais en raison de l'immense utilité pour les armateurs de pouvoir compter sur le bon effet d'un revêtement métallique pendant le cours d'une campagne commerciale laborieusement combinée.

J'ai été plusieurs fois appelé à constater officiellement les déplorables résultats obtenus par l'emploi des laitons *laminés à froid* contenant des proportions telles de zinc et de cuivre, que la bonne foi des fabricants ne pouvait être mise en doute, et qui cependant s'étaient usés de manière à rendre les opérations commerciales projetées complètement impossibles. En pareil cas, l'analyse donnait quelquefois des résultats satisfaisants; mais un examen microscopique de l'alliage faisait reconnaître que, s'il y avait homogénéité dans le sens général et grossier du mot, cette homogénéité n'impliquait pas cependant une union suffisamment intime des métaux alliés. Il est reconnu, d'autre part, que les doublages dont l'analyse révèle quelquefois une très-remarquable pureté, peuvent être cependant fort inégalement corrodés à la mer en raison des différences physiques qui existent dans leur masse; de telle sorte que si, en définitive, l'analyse chimique donne

([1]) Thèse présentée à la Faculté des Sciences, août 1858.

des renseignements précieux en pareille matière, elle ne permet pas cependant de déterminer sûrement le mode de corrosion qui se manifestera dans un doublage employé.

J'ai eu, en 1864, une occasion nouvelle de reconnaître l'insuffisance des connaissances acquises sur ce sujet. Chargé de l'expertise d'un doublage en laiton très-rapidement et très-régulièrement corrodé, je trouvai que cet alliage offrait à l'analyse une composition sensiblement constante. Alors, en effet, que j'opérais sur les plaques neuves encore en magasin, ou sur celles qui avaient navigué, je trouvais, et des experts de la *Réunion* trouvaient de leur côté :

	Laiton restant en magasin.	Laiton. ayant navigué.
Cuivre..........	64,80	64,23
Zinc	32,98	33,52
Plomb..........	1,95	2,08
Étain...........	0,27	0,17
Arsenic.........	traces très-sensibles	
Fer.............	traces très-sensibles	
Antimoine.......	»	»
Soufre..........	»	»
	100,00	100,00

Voulant me rendre compte de la composition chimique de l'alliage pour une même planche laminée, j'enlevai des rondelles à l'emporte-pièce dans deux lames prises au hasard, et j'obtins :

	Plaque A.		Plaque B.	
	Rondelle 1.	Rondelle 2.	Rondelle 1.	Rondelle 2.
Cuivre	64,80	64,83	64,79	64,79
Zinc......	33,01	33,00	32,92	33,00
Plomb.....	1,90	1,90	2,00	1,98
Étain......	0,29	0,27	0,29	0,23
Arsenic....	traces sensibles		traces sensibles	
Fer.......	traces	traces	traces	traces
Antimoine..	»	»	0,29	»
Soufre....	»	»	0,29	»
	100,00	100,00	100,00	100,00 (1)

Si l'on tient compte des approximations inhérentes à la pratique de toute analyse, on reconnaît que ce laiton était fort homogène en apparence, et cependant des érosions nombreuses s'y étaient déterminées, le doublage était littéralement criblé de trous à bords curvilignes, et, dans certaines parties altérées, on remarquait une teinte de cuivre rouge, indice d'une union peu intime entre le zinc et le métal électronégatif. L'alliage offrait d'ailleurs des soufflures nombreuses, et la forte proportion de plomb qu'il renfermait constituait un indice fâcheux; mais des vraisemblances ne suffisaient pas, et il importait de déterminer si, oui ou non, le laiton soumis à l'expertise offrait un *vice caché* et devait fatalement s'user à la mer.

Cette recherche du *vice caché*, cette utilité d'un procédé permettant de préjuger le mode d'altération d'un doublage,

(1) Le dosage du cuivre et sa séparation du zinc ont été effectués par la volatilisation au rouge vif dans un courant d'hydrogène sec. Ce procédé, que j'ai publié en 1858 et dont aucun traité d'analyse ne parle, est le plus exact, sans contredit, de ceux qui sont généralement préconisés; il l'emporte sur la méthode de volatilisation dans un creuset brasqué, qui ne peut être employée avec succès que dans les laboratoires des monnaies. J'ajouterai qu'à ma connaissance les analyses de laiton faites dans le commerce sont fort souvent très-inexactes: le cuivre est généralement dosé trop haut et le plomb trop bas, si toutefois sa présence est signalée.

ont été depuis longtemps l'objet de sérieuses méditations. Un métallurgiste anglais m'avait parlé des tentatives de Muntz, pour arriver à ce résultat. Muntz, paraît-il, avait eu l'idée d'attacher une lame de cuivre à doublage à un volant de machine à vapeur et de soumettre cette lame à des immersions alternatives dans l'eau de mer. Il espérait que l'action combinée de cette eau et de l'air atmosphérique produirait des altérations significatives de l'alliage. Il paraît que cette méthode n'a pas donné ce qu'on en espérait.

Depuis longtemps j'avais, de mon côté, essayé l'action de divers réactifs altérants — acides ou salins — sur des plaques métalliques sans obtenir de résultats satisfaisants : le problème cherché ne pouvait être résolu que par l'emploi de forces dissolvantes extrêmement faibles et continues. Nous avons trouvé, M. Labresson et moi, que ces forces dissolvantes étaient offertes dans d'excellentes conditions par l'emploi d'une pile à courant constant et d'un bain de sulfate de cuivre. Voici comment nous avons opéré sur le doublage en laiton dont j'ai reproduit plus haut les analyses. Une pile de Callaud, sans diaphragme, fut mise en communication avec un bain de sulfate de cuivre contenu dans un vase cylindrique en verre; sur ce vase était disposé un couvercle en bois tourné dans lequel étaient pratiquées deux ouvertures rectilignes : dans ces ouvertures, on introduisait deux lames métalliques plongeant verticalement dans le bain de sulfate de cuivre; l'une des lames communiquant avec le pôle négatif de la pile était formée de cuivre rouge, l'autre était l'alliage à essayer. Au bout de douze heures environ ([1]), nous avons pu la retirer du bain, la laver à grande eau avec une brosse

([1]) Il est important de ne pas laisser la dissolution de l'alliage s'opérer à une grande profondeur, c'est dans le mode d'altération des couches extérieures que les caractères du doublage sont le plus nettement accusés.

douce et reconnaître que des érosions identiques à celles qu'avait déterminées l'eau de mer sur le doublage étaient obtenues dans notre appareil. L'examen de ces érosions fait à la loupe rendait leur identité plus frappante encore. Du reste, la rugosité des surfaces en voie d'altération avait quelque chose de très-frappant et contrastait avec le grain fin et doux au toucher que l'on mettait à nu, lorsque dans l'appareil d'essai on substituait un échantillon de beau doublage à celui dont nous nous servions tout d'abord.

Depuis cette époque, j'ai poursuivi individuellement ces recherches, et l'essai électrique des nombreux alliages que j'ai pu me procurer m'a démontré la haute utilité d'une méthode qui, combinée avec l'analyse chimique, permet de mettre *à priori* en évidence *les aptitudes à une dissolution fort inégale* des laitons destinés au doublage des navires. Je n'ai opéré que rarement sur les cuivres rouges jusqu'à ce jour; mais je suis très-porté à croire, d'après ce que j'ai pu déjà constater, que la nouvelle méthode d'essai permettra de les apprécier assez rapidement. Elle est, au surplus — comme je l'ai récemment appris — l'une des variantes d'un procédé de corrosion appliqué à la gravure des cylindres destinés à l'impression des étoffes; et avant même de la contrôler expérimentalement, on est assez disposé à admettre qu'il n'y a guère de raison pour qu'un alliage qui se perfore très-inégalement sous l'influence lente et régulière d'un courant galvanique, s'altère d'une manière satisfaisante à la mer.

INSTRUCTION PRATIQUE POUR L'ESSAI D'UN LAITON A DOUBLAGE.

Pour mettre la pile en action, on verse de l'eau dans le vase A (*fig.* 1, *Pl. III*), et on laisse tomber au fond du liquide environ 100 grammes de sulfate de cuivre en gros cristaux. La dissolution de ce sulfate s'opère graduellement et constitue une couche liquide dense et d'une belle couleur

bleue figurée en *aa* (1); on s'assure que les extrémités des fils, communiquant avec le cuivre C et le zinc Z, sont bien décapées; on les met alors en communication, à l'aide de petits fils de cuivre également décapés, avec l'appareil d'essai B.

Cet appareil consiste en un cylindre de verre B recouvert par un disque de bois dur, dans lequel deux fentes *ff* et *f'f'* (*fig.* 2) permettent d'introduire deux lames D et D'. La lame D communiquant avec le zinc Z est le pôle négatif de la pile; elle est formée par un simple fragment de cuivre rouge (*fig.* 3). Au pôle positif D', on introduit l'échantillon du laiton à essayer. Cet échantillon, découpé à la cisaille et percé d'un trou destiné à recevoir le fil conducteur de l'électricité, doit avoir comme D une dimension de $0^{m},055$ sur $0^{m},10$ (*fig.* 3). Le vase B est rempli d'une solution saturée et filtrée de sulfate de cuivre.

Lorsque la pile est en action, ce qui, pour la première fois, demaude quelques heures, la corrosion du laiton à essayer s'effectue assez promptement, et il se fait sur le métal un dépôt noirâtre d'oxyde très-divisé, en même temps qu'au pôle négatif la plaque D se recouvre d'une couche brillante de cuivre régénéré. Au bout de douze ou quinze heures, on arrête le courant, on soulève la plaque DD', on porte le laiton sous un filet d'eau et on le nettoie à l'aide d'une brosse douce. A ce moment, on se rend déjà compte de la nature des altérations que l'alliage a subies sous l'influence du courant électrique. Pour rendre le phénomène plus marqué, on verse rapidement de l'acide nitri-

(1) On pourrait aussi, après avoir versé de l'eau dans le vase A jusqu'aux deux tiers de sa capacité, introduire dans sa partie inférieure, au moyen d'un entonnoir, une solution saturée de sulfate de cuivre, de manière à opérer une poussée de bas en haut et à superposer ainsi l'eau et la solution cuivrique; l'entonnoir serait retiré avec précaution, et on laisserait tomber quelques cristaux de sulfate de cuivre au fond du vase. Par ce moyen, on aurait assez promptement un courant électrique suffisant pour les expériences.

que sur la plaque maintenue au-dessus d'une capsule sous une inclinaison de 45 degrés environ.

Le contact de l'acide ne doit avoir lieu que pendant quelques secondes, et à peine la surface du laiton, *sur laquelle l'acide doit couler rapidement et sans intermittence*, apparaît-elle bien claire, qu'on doit se hâter de la plonger dans une terrine d'eau froide. Il ne reste plus qu'à l'essuyer et à y passer une couche très-légère de vernis transparent, si on désire la conserver avec son brillant.

Cette petite opération complémentaire, ce décapage à l'acide, peut être, pour un œil exercé, l'objet d'observations très-curieuses. Les beaux laitons se comportent, en effet, sous l'influence de l'acide nitrique, d'une manière spéciale. Leur teinte est celle de l'or, leur homogénéité se décèle facilement, et on n'éprouve aucune peine à les obtenir exempts d'oxyde. La difficulté d'obtenir une couche métallique exempte d'oxyde, l'apparition, sous l'influence de l'acide, d'une teinte de cuivre rouge, sont, au contraire, des indices d'une fabrication défectueuse; j'irai plus loin, et je poserai en principe, qu'un opérateur exercé peut puiser dans les seuls caractères du décapage d'un laiton, à l'aide de l'acide nitrique, de très-utiles indications relatives à la nature de cet alliage ([1]).

Lorsqu'on a obtenu, par la corrosion galvanique lentement graduée, un spécimen de l'altération probable d'un laiton à doublage, il est très-facile de reproduire un grand nombre de fois ce spécimen. Il suffit pour cela d'employer le procédé appliqué, avec tant de succès, en Allemagne et en France, et qui permet de reproduire des végétaux, des cristallisations salines et, en général, des empreintes d'une

---

([1]) M. Kuhlmann a établi (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 1864, 2me semestre), qu'en décapant la tôle de fer de certains générateurs au moyen de la lime, puis l'attaquant par de l'acide nitrique concentré, on met en évidence la texture quelquefois cristalline que des vibrations réitérées lui ont communiquée et qui peut être une cause d'explosion.

excessive délicatesse, en les comprimant, à l'aide d'un laminoir, au contact d'une feuille de plomb ([1]). On obtient par ce moyen une matrice dans laquelle on dépose ultérieurement un relief galvanoplastique. La gutta-percha, ramollie dans l'eau chaude, puis comprimée sur le creux, donnerait également un moule convenable.

J'ai récemment, du reste, opéré d'une manière plus simple encore et dont la planche jointe à ce Mémoire démontre les avantages. La plaque de laiton corrodée est coupée à la cisaille, dressée avec soin au moyen d'une pression graduée, puis fixée sur un morceau de chêne de manière à constituer un cliché qui reçoit parfaitement l'encrage et se prête, sans écrasement, au tirage typographique.

DE QUELQUES APPLICATIONS DE LA MÉTHODE.

J'ai exposé au Congrès de la Sorbonne et à la Société Académique de Nantes des échantillons de doublages en laiton, sur lesquels il est très-facile de juger comparativement l'usure à la mer et l'altération que détermine un courant galvanique faible. Je mentionnerai la nature de ces doublages qui appartiennent tous à la catégorie des laitons laminés à froid et renfermant, à peu de chose près, 66 à 67 de cuivre, 33 à 32 de zinc et 1 de matières étrangères, telles que plomb, étain, traces de fer et d'arsenic.

Le Maurice.— Quelques mois de mer.— Quatre plaques ont été usées par le courant galvanique. Les altérations obtenues sont identiques à celles observées à la mer et qui ont motivé un prompt remplacement du doublage. La teinte jaune d'or est difficile à obtenir par le décapage.

Le Merle-Blanc. — Doublage changé après trente-huit mois de navigation dans l'Inde.— Usure un peu irrégulière obtenue par le courant galvanique.

([1]) Figuier, *Année scientifique*, 1864 (*Autotypie* de M. d'Auer, directeur de l'imprimerie impériale de Vienne).

Le Tanjore. — Assez bon doublage. — Quarante-deux mois de navigation dans l'Inde. — Identité des plus remarquables entre l'usure à la mer et la corrosion lente par le courant. — Cette corrosion est un peu inégale, mais peu profonde. — Beau décapage.

Le Jules. — Bon doublage. — Cinq ans de navigation dans l'océan Atlantique. — Identité remarquable entre l'usure à la mer et sous l'influence du courant. — L'usure est très-uniforme. — La surface métallique est douce au toucher, au sortir du bain de sulfate de cuivre.

Doublage ayant servi six ans dans l'océan Atlantique. — Identité d'altération constatée après l'action de la mer et celle du courant galvanique. — Surface douce au toucher. — On constate que des reliefs peu saillants ayant l'aspect de verrues aplaties se sont produits par l'action de l'eau de mer et par celle du bain de sulfate de cuivre.

Mayotte et Nossi-Bé. — Assez bon doublage. — Usure régulière par la pile. — Grain homogène et fin. — Décapage facile.

Anne-Marie. — Trois ans de durée. — Assez bon doublage. — Usure régulière par la pile. — Grain fin. — Décapage facile.

Plaques prises dans un magasin de Nantes. — Usure par la pile extrêmement uniforme. — Grain fin et homogène. — Décapage facile et donnant à l'alliage une belle teinte jaune d'or. — Prévision favorable.

Plaques destinées au navire T.... — L'aspect extérieur est satisfaisant ; mais trois plaques soumises au courant électrique ont été corrodées inégalement. L'alliage est devenu extrêmement rugueux et le décapage donne très-difficilement une surface brillante et uniforme. — Prévision défavorable.

La *Pl. III* est destinée à donner une démonstration très-nette des résultats que peut offrir l'altération par la pile. La *fig.* 4 reproduit les effets de corrosion d'un mauvais

doublage. Or deux lames furent découpées dans les feuilles de laiton neuf restées en magasin ; elles offraient une identité remarquable de composition chimique avec la portion qui avait été appliquée sur le navire. Ces deux lames ont été, au bout de quinze heures de séjour dans mon appareil, usées d'une façon très-caractéristique. La *fig.* 5 montre en AB la portion de laiton non immergée dans le sulfate de cuivre; l'usure électrochimique s'est effectuée en BC. Dans la *fig.* 4, les effets sont un peu différents, *mais toujours très-irréguliers et par conséquent significatifs*. Dans la partie inférieure de la *fig.* 6, en E, on remarquera particulièrement un mode de corrosion rappelant d'une manière frappante celui que la mer a déterminé sur l'alliage (*fig.* 4).

Les *fig.* 7 et 8 donnent également les altérations obtenues sur un laiton peu homogène soumis aux actions comparatives de la mer et du courant électrique. AB (*fig.* 8) est le métal à l'état normal, la portion BC a été soumise pendant douze heures à l'influence du courant. L'analogie des modes de dissolution est très-digne d'attention.

Enfin, les *fig.* 9 et 10 donnent l'aspect de deux lames provenant d'excellents doublages. De A en B, on voit le laiton normal ; de B en C, la lame a été usée par la pile. Dans la *fig.* 9, il y a une partie blanche due à un trou de clou. Ces figures offrent des variétés de ton qui sont la conséquence des ondulations de plaques dont le dressage n'est pas irréprochable.

Quel que soit l'intérêt de ces épreuves typographiques, il ne faudrait pas les considérer comme propres à donner une idée suffisante du mode d'altération des laitons. Elles ne reproduisent pas, en effet, la profondeur variable des cavités, la nature plus ou moins rugueuse de leurs parois, les phénomènes de coloration si intimement liés à la nature homogène ou hétérogène des alliages ; on ne saurait donc voir dans leur obtention qu'un moyen complémentaire

propre à transmettre l'expression *à peu près* satisfaisante des faits observés. En ce qui me concerne, j'ai été fort heureux d'y avoir recours, parce que, grâce à leur publication, je puis faire voir ce que j'ai vu, constater des identités de dissolution dont j'ai été témoin, et susciter peut-être des expérimentations qui tourneront à l'avantage de la marine.

Les essais que j'ai tentés en immergeant, dans divers réactifs, des laitons laminés à froid et renfermant 40 pour 100 de zinc, ne m'ont pas permis jusqu'à ce jour de reproduire sur ces alliages et au moyen de la pile le mode curieux d'altération qui les caractérise et que j'ai décrit, en 1858, dans mon travail sur les altérations des doublages ([1]). Cette recherche, au surplus, n'aurait qu'un intérêt de curiosité scientifique, puisque l'analyse chimique seule, en déterminant la présence du zinc à la dose de 40 pour 100 dans un laiton, révèle nettement à l'armateur la catégorie à laquelle appartient le doublage qui lui est offert.

Les cuivres rouges sur lesquels ont également porté mes expériences se sont usés très-également, parce qu'ils étaient de belle qualité. J'ai lieu d'espérer que des échantillons de doublages défectueux, fabriqués avec ce métal, me seront confiés sous peu : je pourrai alors multiplier mes expériences. S'il en ressortait qu'il y a similitude entre l'altération des cuivres rouges par les actions comparatives de l'eau de mer et du courant galvanique, un résultat précieux serait acquis. Jusqu'à présent, en effet, sauf dans certains cas exceptionnels, l'analyse chimique, en établissant la composition exacte d'un cuivre, n'a pas permis de préjuger son effet à la mer ([2]); aussi les chimistes les plus compétents en pareille matière sont-ils d'accord aujour-

---

([1]) *Des phénomènes électrochimiques qui caractérisent l'altération à la mer des alliages employés pour doubler les navires*, p. 67.

([2]) *Association britannique : Compte rendu*, 1841.

d'hui pour affirmer que c'est l'homogénéité physique et le bon laminage, plus encore qu'une pureté chimique relative, qui déterminent la qualité satisfaisante d'un doublage ([1]).

NOTE SUR L'EXTRACTION ET L'INDUSTRIE DU SOUFRE DANS LES SOLFATARES DE LA SICILE ([2]);

PAR M. F. KUHLMANN FILS,
Membre de la Société Impériale des Sciences, de l'Agriculture et des Arts de Lille.

La Sicile est presque le seul pays en Europe où l'on rencontre le soufre à l'état natif. Les gisements que l'on a dernièrement découverts en Espagne, et ceux qui existent en Egypte, en Asie et en Amérique, sont généralement de peu d'importance.

Les mines de soufre de la Sicile se trouvent principalement dans les provinces de Palerme, de Girgenti, Catane et Caltanisetta. Cette dernière peut être considérée comme le centre minier de la Sicile; elle fournit la moitié de la production de l'île, laquelle atteint environ 200 000 tonnes par an. On rencontre le soufre presque exclusivement dans les terrains gypseux; ces terrains s'étendent irrégulièrement d'une extrémité à l'autre de l'île, et forment comme des poches de peu d'étendue au milieu des schistes marneux et des calcaires subordonnés.

Les géologues ne sont pas d'accord sur la classification des terrains gypseux; quelques-uns les rangent parmi les terrains secondaires; les autres, et c'est le plus grand nombre, dans les terrains tertiaires. On peut remarquer,

---

([1]) PRIDEAUX, *Mining journal.*

([2]) Extrait des *Mémoires de la Société Impériale des Sciences, de l'Agriculture et des Arts de Lille,* année 1868, 3e série, t. VI.

d'ailleurs, en faveur de cette dernière opinion, que les filons de fer ou de plomb sont excessivement rares en Sicile, et qu'il n'en existe pas dans les terrains gypseux. Nous renverrons, pour élucider cette question, aux géologues qui l'ont plus particulièrement approfondie : MM. Constant Prevost, de Pinteville et de Cussy.

Quant à la formation du soufre, est-elle due à des décompositions chimiques, ou bien le soufre existe-t-il à l'état natif ? La première hypothèse est peut-être la plus fondée; mais il est bien difficile de se prononcer d'une manière catégorique sur cette question.

La gangue du soufre est généralement constituée par un mélange de sulfate de chaux, gypse ou anhydrite, et de calcaire, ou encore de marne. Quelquefois on trouve à la surface des terrains contenant le soufre une roche sans consistance appelée *briscale*, sorte de sulfure de calcium d'une composition complexe. Ailleurs encore, on le trouve associé à une argile bleue appelée *tuf*; mais c'est déja plus rare, et le tuf, souvent très-bitumineux, se trouve surtout entre les différentes couches de soufre.

ÉTAT DU SOUFRE DANS LES MINES DE LA SICILE.

Le soufre existe parfois dans les mines à l'état cristallisé, groupé sous forme de cristaux transparents d'un jaune tantôt clair, tantôt foncé. Il a quelquefois une couleur terne et un aspect savonneux qui lui a fait donner le nom de *soufre saponaire*.

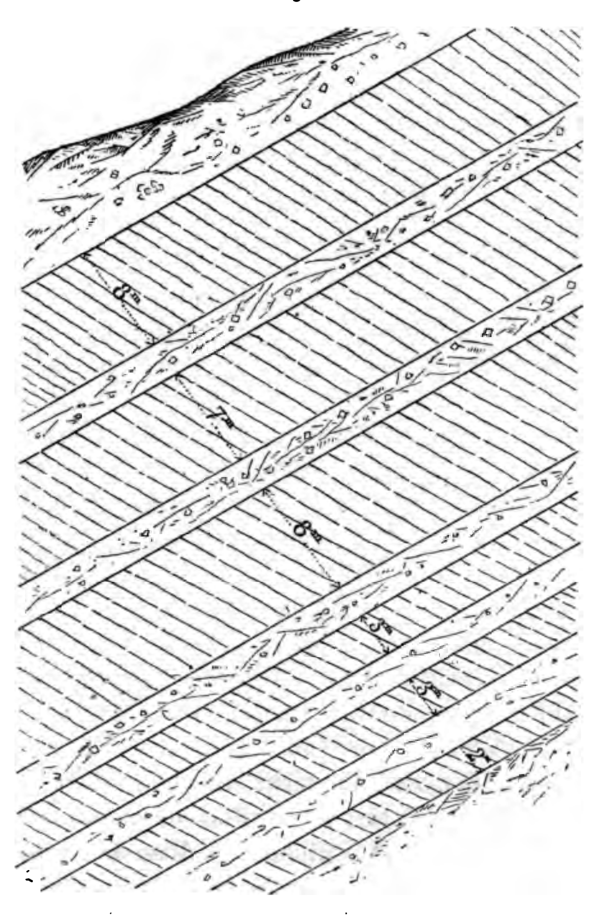
Disséminé dans la gangue gypseuse, calcaire ou marneuse, le soufre forme parfois des couches parfaitement définies et plus ou moins inclinées.

Le croquis (*fig.* 1) représente la coupe verticale d'une couche de soufre située à Sommatino, et qui est peut-être la plus puissante de toute la Sicile.

L'inclinaison de cette couche est d'environ 35 à 40 degrés; son épaisseur atteint un peu plus de 30 mètres.

Dans les autres mines, l'épaisseur des couches de soufre ne dépasse guère 6 à 8 mètres; un grand nombre même

Fig. 1.

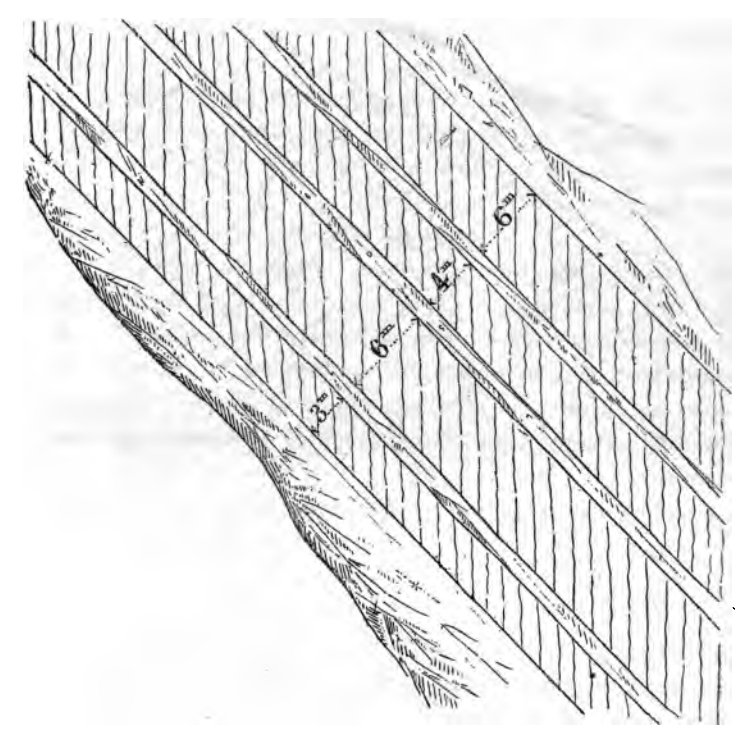


n'ont que 2 à 5 mètres, mais alors on ne les exploite pas toujours.

Quant à la puissance en profondeur, elle ne paraît pas connue.

La *fig.* 2 représente la coupe verticale d'une couche de soufre de Trabonella, une des grandes mines de la Sicile située près de Caltanisetta.

Fig. 2.



On rencontre particulièrement, dans la province de Caltanisetta, à Grotta-Calda, Sommatino et surtout à Serradifalco, d'assez beaux échantillons de sulfate de strontiane.

Ce minerai, aussi appelé *célestine*, est quelquefois recouvert assez également d'une légère couche de carbonate de chaux, que l'on remarque aussi sur certains cristaux de soufre.

En résumé, parmi les différentes matières que l'on trouve alliées au soufre sous forme de gangues ou disséminées dans les terrains qui l'avoisinent, on peut citer :

Les calcaires blancs à structure fibreuse solide et compacte, etc., les gypses cristallisés et en masses si compactes, qu'on les prendrait à première vue pour des marbres blancs;

Les briscales, mélange de soufre et de chaux provenant de décompositions ultérieures.

Les masses argileuses et bitumineuses, les tufs calcaires, contenant des fossiles; le sulfate de strontiane ou célestine, quelquefois, mais rarement, le sulfate de baryte, se trouvent dans les mines à côté du soufre cristallisé.

Ajoutons enfin, pour mémoire, qu'aux environs de Regalmuto et de Trapani il existe de belles couches de sel gemme exploitées de la manière la plus primitive, mais qui donnent des sels bruts d'un blanc parfait.

EXPLOITATION DES MINES.

La plupart des mines de soufre de la Sicile appartiennent aux grands propriétaires territoriaux, qui attachent une importance extrême à leur possession et ne s'en défont qu'à la dernière extrémité. S'ils ont momentanément besoin d'argent, ils préfèrent, pour s'en procurer, passer par les mains des usuriers, qui ne manquent pas dans ce pays.

Il n'existe aucun système de concession pour l'exploitation des mines, et le propriétaire de la surface a seul le droit d'exploiter le fonds. Ce mode de travail est admissible dans de grands fiefs, comme ceux du baron de Trabonella à Trabonella et San Cataldo, du prince Saint-Elia à Grotta-Calda, du prince de la Trebia à Sommatino, et du baron Genuardi; mais on comprend qu'il doive donner naissance à bien des difficultés, lorsque, sur un espace de 1 à 2 hectares, comme cela se présente par exemple à Regalmuto, quatre différents propriétaires exploitent la même mine : les voisins sont toujours en procès; et il n'en saurait être autrement dans ce pays, à moitié sauvage, où les procédés employés pour lever les plans de mine sont encore si grossiers.

Les propriétaires qui exploitent eux-mêmes leurs mines sont en petit nombre; généralement ils les donnent en gabelle à des négociants ou à des sociétés étrangères, et ils se font payer une redevance proportionnelle à la quantité de soufre extraite de la mine.

Cette redevance, ainsi que la durée du contrat, varie suivant la richesse de la mine et sa production. Pour les mines dont l'exploitation commence, pour les mines inondées et pour celles qui exigent l'exécution de grands travaux, le propriétaire accorde facilement des contrats de vingt à vingt-cinq ans, et les redevances varient entre 15 et 18 pour 100 du soufre obtenu; mais si les mines sont en pleine voie d'exploitation, on a beaucoup de peine à les obtenir en location pour plus de huit à dix ans, quelquefois le terme ne dépasse pas cinq à six ans, et les redevances s'élèvent jusqu'à 20 et 30 pour 100. Aussi arrive-t-on à ce résultat, que le gabelleur ne peut s'engager dans aucun travail ou perfectionnement un peu coûteux, et vise à extraire la plus grande quantité de soufre possible, sans s'inquiéter de l'avenir de la mine. Il est vrai de dire que les quelques propriétaires qui exploitent eux-mêmes ne tirent pas un meilleur parti de leurs solfatares : ils reculent devant les installations nouvelles et les perfectionnements; ils n'ont aucune confiance dans les ingénieurs, et donnent souvent la direction de leurs solfatares à des administrateurs qui ne sont que négociants. Dans ce cas, le contre-maître, ou *capo maestro*, généralement homme d'expérience, mais sans aucune instruction, a la haute main dans l'exploitation.

Certaines mines données en gabelle, et dont la production s'élève de 60000 à 80000 quintaux siciliens, ou *cantaro* [1], rapportent au propriétaire, à raison de 25 pour 100, 15000 à 20000 quintaux de soufre, soit 150000 à 200000

---

[1] Le cantaro, ou quintal sicilien, équivaut à 79 kilogrammes et demi environ.

francs. Le gabelleur, de son côté, à moins qu'il n'ait souscrit à des conditions trop onéreuses, retire de cette opération un bénéfice suffisant.

Dans ces mines, un administrateur (*administratore*) est chargé par le propriétaire de surveiller l'exploitation ainsi que la rentrée des fonds.

EXTRACTION.

La recherche des mines se fait ordinairement au moyen de galeries inclinées; on pratique très-peu de sondages directs, car généralement ils n'ont pas donné de résultats bien favorables.

Lorsqu'on est arrivé à la couche de soufre, on établit dans la galerie inclinée, à 45 degrés environ, des escaliers de pierre qui servent dès lors à l'enlèvement du minerai. L'exploitation, en général, commence à 30 mètres de profondeur; dans quelques mines de la province de Caltanisetta, comme Grotta-Calda, Floristella, San Cataldo et Trabonella, il faut descendre à 80 mètres avant de rencontrer le soufre.

L'exploitation par galeries est la seule en usage en Sicile. Ces galeries sont disposées de droite à gauche, de gauche à droite, sans aucune règle, et le contre-maître dirige ses *picconieri* du côté où il croit devoir rencontrer la couche de soufre. On laisse des piliers de distance en distance pour maintenir les galeries. Quelques propriétaires avaient essayé de remblayer les parties déjà exploitées; mais ils ont renoncé à cette méthode, qui les entraînait à des dépenses considérables.

Le travail de l'abattage se fait exclusivement au moyen du pic; l'emploi de la poudre est regardé comme dangereux, et l'on n'y recourt que quand on ne peut pas opérer autrement.

Le minerai, chargé dans des paniers, est transporté au jour par de jeunes garçons de six à seize ans, qui gravis-

sent à grand'peine les détestables escaliers de la mine, accablés sous le poids de charges excessives.

Les galeries, ou *scale*, ont, comme dimensions ordinaires, 1^{m},50 à 2 mètres ; on en trouve cependant de 4 mètres et au delà. Les parois verticales de ces galeries sont revêtues de murs en maçonnerie là où l'on craint des éboulements. Le boisage est peu employé, et seulement lorsqu'il est indispensable.

Le minerai monté au jour est disposé par mesures, ou *cassa*, d'un mètre environ de hauteur, et dont la contenance varie avec les contrées : ainsi, à Lercara-Freddi, la cassa contient 2^{mc},25 ; à Caltanisetta, 3 mètres cubes. Il arrive souvent, d'ailleurs, que quand le propriétaire est obligé d'augmenter le salaire de ses ouvriers, il augmente en même temps les dimensions de la cassa.

A Castel-Termini, dans les mines du comte de Le Buë, on opère d'après un autre système d'exploitation très-rationnel, mais applicable seulement dans certains cas particuliers : une galerie horizontale, de 400 mètres de longueur, traverse la montagne, et le minerai est enlevé au moyen d'un chemin de fer américain.

La température, dans les mines de soufre, est très-élevée. Des galeries d'aérage, faciles à établir, suffiraient, la plupart du temps, pour en rendre le séjour moins pénible ; mais il n'existe pas de loi réglementant cette matière. L'exploitant ne fait aucune dépense en vue de la sûreté et du soulagement de ses ouvriers. A Sommatino seulement et à Trabonella, on a pris quelques dispositions pour assurer le renouvellement de l'air dans la mine ; la galerie d'aérage de Sommatino, due à l'intelligente initiative d'un ingénieur français, est fort bien établie, et sert en même temps à l'enlèvement du minerai.

Deux accidents peuvent arrêter l'exploitation d'une mine en Sicile : l'inondation et l'incendie.

Pour prévenir le premier on semble vouloir établir quel-

ques machines qui remplaceront les pompes à bras devenues insuffisantes. A Lercara-Freddi, dans la province de Palerme, une société anglaise, avec le concours d'autres exploitants, a fait creuser un puits de 75 mètres et installer une machine à simple effet de 80 chevaux pour l'épuisement de mines abandonnées, qui, paraît-il, sont d'une grande richesse. Quelques machines du même genre ont été installées dans la province de Caltanisetta; en outre, un puits a été creusé à Madora pour l'enlèvement du minerai, mais il ne sert encore qu'à l'épuisement des eaux. Ailleurs, on profite de la position de la mine pour pratiquer des saignées horizontales et déterminer ainsi l'écoulement de l'eau à travers les flancs de la montagne.

L'incendie se propage quelquefois dans les mines avec une grande violence et dure très-longtemps. Dans celles où le feu est éteint, il n'est pas rare de rencontrer des masses de 20 000 à 30 000 kilogrammes de soufre pur; à Sommatino, où une grande partie de la montagne est en feu depuis plus de cinquante ans, on a recueilli, dans les dernières années, plus de 300 000 kilogrammes de soufre pur existant en amas ou coulant par les fissures de la montagne, à 100 et 150 mètres de la partie en combustion, et ce phénomène se produit encore chaque jour. L'inondation des mines incendiées n'est pas praticable; aussi laisse-t-on le feu s'arrêter de lui-même.

Prix de revient de l'abattage.

Les ouvriers sont payés suivant la quantité de minerai extrait de la mine, à raison de 35 à 50 centimes par 100 kilogrammes de minerai monté au jour et disposé par monts de 1 cassa. (Si la cassa équivaut à 2^{mc},25, elle correspond à peu près à 2 700 kilogrammes de soufre.) D'autrefois ils sont payés suivant la quantité de soufre fondu obtenu.

Prix de revient du soufre retiré du minerai et fondu en ballates de 55 à 60 kilogrammes de soufre.

A Lercara (1 cassa = 2700 kilogrammes), 12 à 15 pour 100 de soufre :

Abattage...............	24,5 taris =	10f 29c
Fusion	6,0 » =	2 52
Total..........................		12 81

Soit 3f 95c pour 100 kilogrammes.

A Grotta-Calda (1 cassa = 3600 kilogrammes) :

Abattage........................	12f 74c
Fusion	2 10
Total..........................	14 84

Soit 4f 17c pour 100 kilogrammes.

A Floristella (1 cassa = 3600 kilogrammes) :

Prix de revient tout compris............ 21f 00c

Soit 5f 80c pour 100 kilogrammes.

A Comitini :

Prix de revient pour 100 kilogrammes..... 5f 20c

Quel que soit le mode de payement, le capo maestro est obligé de surveiller de très-près l'ouvrier mineur; si celui-ci est payé par cassa, il mélange des minerais très-pauvres aux minerais riches; s'il est payé par ballate, il se contente d'extraire ces derniers et abandonne les parties moins avantageuses.

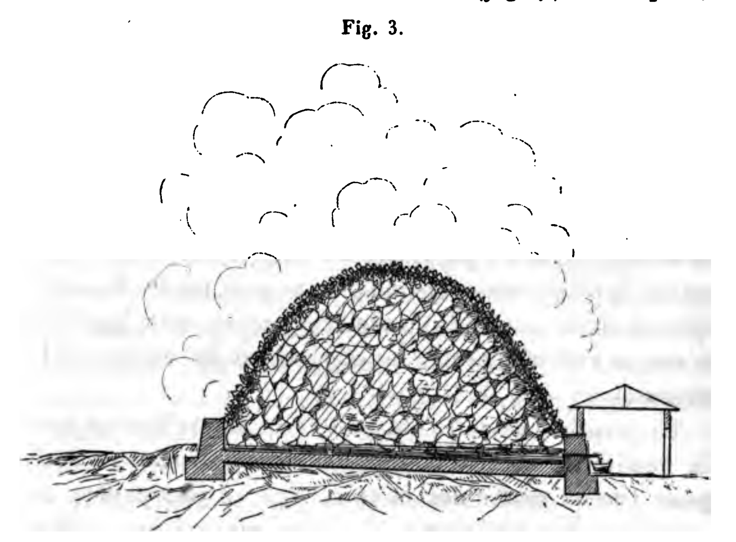
PURIFICATION DU SOUFRE.

La purification du soufre se fait au moyen de *calcarones*. L'extrême simplicité de ce procédé le fait préférer encore à tout autre, et si le rendement en soufre pur obtenu est assez peu élevé, au moins a-t-on l'avantage de se passer de

tout combustible étranger dans un pays où il y a peu de bois et où la houille ne peut arriver qu'à des prix excessifs : 65 francs la tonne à Caltanisetta, 60 francs à Lercara.

Sur un plan incliné en maçonnerie (*fig.* 3), on dispose,

Fig. 3.



sous forme de cône légèrement aplati, une quantité de minerai variant de 250 à 600 mètres cubes; tout autour, un mur de maçonnerie, de $1^{m},50$ de hauteur environ, maintient le minerai et empêche la déperdition de la chaleur à la partie inférieure. L'inclinaison du plan varie suivant les qualités du minerai. Vers la partie la plus basse se trouve une maisonnette dans laquelle on recueille le produit de la fusion; un calcarone de 500 à 600 mètres cubes coûte environ 1200 à 1500 francs.

Dans certaines contrées, on les construit avec beaucoup plus de soin, et les murs d'enceinte en maçonnerie sont établis très-solidement.

Le calcarone est allumé sur plusieurs points à la fois; le feu se propage dans l'intérieur, la température de la masse s'élève, et le soufre du minerai fond en même temps qu'il

se dégage du calcarone d'abondantes vapeurs d'acide sulfureux.

Le soufre s'écoule dans la maisonnette pendant une quarantaine de jours, par intermittence, et les ouvriers le reçoivent dans des formes en bois appelées *ballates*, où il se solidifie. (Poids de la ballate, 55 à 60 kilogrammes.)

Il faut environ trois mois pour finir un calcarone, depuis la mise en monts jusqu'à l'enlèvement des résidus. Dans la province de Caltanisetta, les calcarones marchent toute l'année, et dans les grandes mines de Trabonella, Grotta-Calda, etc., il y a toujours huit à dix calcarones en travail, tandis que dans les provinces de Girgenti et de Palerme, où les fiefs sont moins étendus, on ne peut fondre le soufre que du mois de juillet au mois de janvier, alors que l'on n'est pas exposé à brûler les récoltes par les vapeurs sulfureuses.

La quantité de soufre obtenue varie naturellement avec la qualité du minerai; on obtient généralement 12 à 15 pour 100 de soufre des minerais qui en contiennent 40 pour 100. Le rendement, dans les plus riches, s'élève jusqu'à 18 à 22 pour 100 (Floristella, Grotta-Calda, Trabonella, Sommatino).

Les résidus ne contiennent plus, si l'opération a été bien conduite, que 1 $\frac{1}{2}$ pour 100 de soufre environ. Même dans les minerais à gangue très-serrée, le départ du soufre se fait facilement jusqu'au centre des morceaux. Toutefois, si la gangue est fort calcaire, il se forme d'assez grandes quantités de sulfure de calcium, et la perte de soufre est alors un peu plus considérable.

On rencontre dans les mines, et surtout dans les plus riches, des poussières appelées *stères,* des morceaux de soufre ou *talamone,* et des soufres gras, *Solfi grassi.*

Les stères proviennent de l'abattage ou de géodes pleines de soufre presque pur. Elles contiennent jusqu'à 75 pour 100 de soufre, et on en retire à peine 15 à 20 pour 100 dans la

province de Caltanisetta, où elles ne servent qu'à couvrir les calcarones et régler le tirage pendant l'opération.

Dans la province de Lercara on fond les stères dans des chaudières demi-cylindriques de 1 mètre environ de diamètre, chauffées par une grille alimentée de charbon de bois. Lorsque la chaudière a atteint un certain degré de chaleur, on y projette la poussière de soufre qui fond immédiatement, et on obtient ainsi un mélange de soufre fondu et de gangue. On écume les impuretés, on laisse un peu refroidir, une partie de la gangue se dépose au fond, et l'on peut couler la partie supérieure qui est assez pure pour être livrée au commerce (3e avantagée). Le soufre retiré des stères par fusion directe revient à 6f 25c les 100 kilogrammes; celui qui est retiré du talamone, à 4 francs.

Le résidu, ou *métale,* contenant environ 35 pour 100 de soufre, reste inutilisé, et cependant ce mode de traitement des stères est encore plus avantageux que celui qui consiste à en recouvrir les calcarones.

Il est étonnant que, vu la richesse de ces poussières de soufre et leur production assez considérable, on n'ait pas essayé de les utiliser directement dans la fabrication des produits chimiques; il est probable que l'on en tirerait de bons résultats, soit en les agglomérant, soit en les brûlant directement dans les fours qui servent à la combustion des poussières de pyrites.

Plusieurs négociants s'engagent à fournir ces stères, contenant 70 à 73 pour 100 de soufre, rendues à bord à Licata, au prix de 6 à 7 taris, soit 2f 52c le quintal sicilien (80 kilogrammes), soit 31f 50c la tonne.

Les poussières, rendues à Dunkerque, n'atteindraient encore qu'un prix peu élevé.

Une tonne de stères, à Licata..........	31f 60c
Droits..............................	11 »
Frêt jusqu'à Dunkerque...............	24 »
Emballage, assurance.	5 »
Total.....................	71 50

En admettant une teneur en soufre de 70 pour 100 seulement, cela mettrait les 100 kilogrammes de soufre à 10f 20c, et en supposant une perte de 10 pour 100 à la combustion pour la préparation de l'acide sulfurique, on aurait du soufre pur à 11f 35c les 100 kilogrammes rendus à Dunkerque ou à Newcastle.

TRANSPORT.

Le transport se fait presque uniquement à dos de mulets, quelquefois dans de petites charrettes si la mine est près d'une route. Un mulet porte une charge ou *carico* composée de deux ballates (environ 115 à 120 kilogrammes).

Prix du transport.

Serradifalco à Girgenti ou Licata. 2f 52c par 2 ballates ou 115 k.
Sommatino à Licata........... 2 52 » »
Floristella et Grotta-Calda à Licata....... 4f 62c 115 à 120 k.
» » à Terra-Nova... 3 99 »
Comitini et Favara, les mines les plus rapprochées de la mer et de la route, 1f 20c par 100 kilogrammes.

Le mauvais état et la rareté des routes en Sicile expliquent cette cherté excessive des transports qui influe d'une manière considérable sur le prix de revient du soufre dans les ports d'embarquement.

Nous pouvons maintenant, avec les données précédentes, établir d'une manière assez exacte le prix de revient des soufres des différentes mines rendus dans les ports d'embarquement et prêts à être chargés.

FLORISTELLA, province de Caltanisetta, propriété du baron Pennisi :

Rendement : 1 cassa (3 mètres cubes) = 3600 kilogrammes brut, donne 12 à 13 ballates de soufre, à 55 kilogrammes environ = 660 à 700 kilogrammes soufre fondu, soit 19 pour 100.

Prix de revient :

100 kilogrammes soufre fondu............	3f 82c
Transport à Terra-Nova.................	3 99
Administration....................	» 75
Total.........................	8 56

GROTTA-CALDA, propriété du prince Saint-Elia :

Rendement : 22 pour 100.

Prix de revient à Terra-Nova : sensiblement le même que celui de Floristella.

LERCARA-FREDDI :

Rendement (teneur en soufre du minerai, 46 pour 100 environ) :

Soufre brûlé	32	pour 100.
Soufre obtenu..................	12	»
Soufre en résidus.............	2	»
Rendement...................	12	»

Prix de revient à la mine :

Extraction de 1 cassa (2700 kilogrammes)..	10f 29c
Fusion..........................	2 52
Administration......................	1 50
Total pour 326 kilogrammes de soufre fondu.	14 31

Soit à la mine 4f 45c pour 100 kilogrammes.

Prix de revient à Palerme :

100 kilogrammes soufre fondu...........	4f 45c
Transport à Palerme.................	2 40
Total......................	6 85

Ce prix de revient s'applique à la seconde avantagée, qui se vend, comme nous le verrons plus bas, à 12f 52c les 100 kilogrammes environ.

COMITINI, propriété du baron Genuardi :

Prix de revient à Girgenti :

Abattage et fusion de 100 kilogrammes	5f 10c
Transport à Girgenti	1 20
Total......................	6 30

Les négociants de la province de Palerme et de Girgenti sont presque tous exploitants de mines, et ils vendent de préférence les soufres de leur production; à Palerme, le soufre est généralement plus cher qu'à Licata et à Messine. On l'expédie plus particulièrement dans le midi de la France pour le soufrage de la vigne. A Messine, où le commerce proprement dit du soufre est très-actif, le négociant, en même temps spéculateur, s'adresse particulièrement aux grands propriétaires qui exploitent eux-mêmes leurs mines, et malgré la commission qu'il prélève, il ne vend guère plus cher que l'exploitant lui-même.

La valeur des soufres peut varier d'un jour à l'autre de 1 tari ou 42 centimes par *cantaro* (80 kilogrammes). Il arrive à certains moments que la spéculation accapare tous les soufres et produit une hausse qui fait monter leurs prix jusqu'à 28 taris (11f 76c) pour la 2e avantagée; c'est ce qui est arrivé en février dernier; en mars ils étaient retombés à 22 et 23 taris, présentant ainsi un écart de 3 francs environ aux 100 kilogrammes dans l'espace de deux mois. Généralement, la baisse la plus forte se produit dans les mois de juin, juillet et août.

Prix de vente des différentes qualités commerciales, à Licata, au mois de février 1868.

Qualités.	Prix du quintal sicilien.		Prix des 100 kilogrammes.
	taris	f c	f c
1re qualité.....	25,00	10 50	13 12
2e avantagée...	24,50	10 29	12 53
2e bonne.....	21,00	8 82	11 02
2e courante . .	20,15	8 46	10 57
3e avantagée...	20,10	8 44	10 55
3e bonne......	20,00	8 40	10 50
3e courante ...	19,00	7 98	9 97

Les grands ports qui servent à l'exportation sont Licata

et Girgenti; les autres, Palerme, Catane, Messine et Terra-Nova sont moins importants.

Malgré l'emploi des pyrites, qui aurait dû ralentir le commerce des soufres, l'exportation a continuellement augmenté; elle a été, en 1867, d'environ 200 000 tonnes.

Une baisse réelle s'est produite depuis deux ans, et il est probable, de l'avis même des négociants siciliens, qu'elle continuera. Si la 3e avantagée revenait à bord à 19 taris les 80 kilogrammes, et la 2e avantagée à 20,50 taris, il est probable que beaucoup de fabricants de produits chimiques reviendraient au soufre. La pyrite baisserait probablement aussi, et il en résulterait une lutte très-profitable aux intérêts industriels de notre pays.

Le prix de revient du soufre, d'ailleurs, pourrait être abaissé par une direction plus intelligente des travaux et l'emploi de moyens d'extraction plus perfectionnés. On ne peut en douter lorsqu'on voit aujourd'hui les propriétaires et les gabelleurs retirer de jolis bénéfices des mines qu'ils exploitent, comme nous l'avons assez répété, d'une façon tout à fait primitive.

Il faut seulement que l'exploitation augmente et l'on constate en ce moment, en Sicile, un mouvement réel dans ce sens; des compagnies étrangères se forment et en même temps qu'elles donnent plus d'importance à l'extraction, il est à espérer qu'elles modifieront aussi certaines parties de l'exploitation, qu'elles substitueront, par exemple, les puits aux escaliers et la force des machines à celle de l'homme, tant pour l'extraction du minerai que pour l'épuisement des eaux.

Quant au calcarone, c'est peut-être lui qui disparaîtra le dernier de l'exploitation actuelle; et en effet, tant que les routes ne seront pas multipliées en Sicile, tant que les chemins de fer ne seront pas organisés et que le charbon n'arrivera point à meilleur marché, le calcarone, dans lequel le soufre sert de combustible, restera le moyen le

plus économique de purification du minerai. Il serait à désirer seulement que, tout en conservant le principe de ce système, on en modifiât la forme de manière à rendre les pertes moins considérables.

Enfin, si la situation politique et les finances s'améliorent en Italie, les chemins de fer s'exécuteront en Sicile, les routes deviendront et plus sûres et mieux entretenues, et il est à espérer qu'alors le commerce et l'industrie du soufre prendront un grand essor dans ce pays.

Je dirai en finissant quelques mots sur deux nouveaux procédés pour l'extraction du soufre des minerais, et je donnerai un tableau sommaire des principales mines de la Sicile et des exportations de 1862 à 1866.

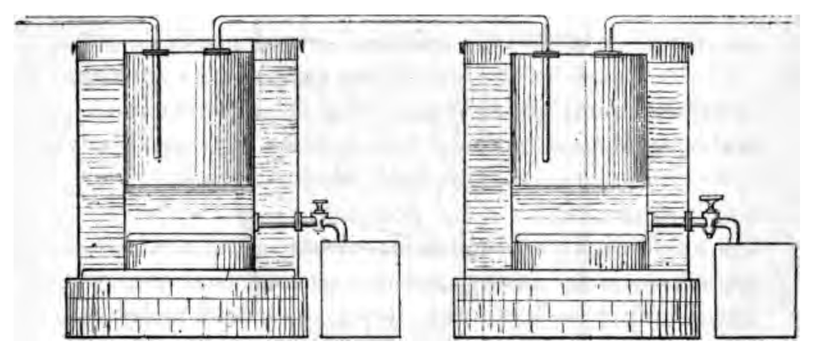
Je réclame aussi l'indulgence si une erreur s'était glissée dans ces données; mais les renseignements sont si difficiles à obtenir en ce pays et les contradictions si fréquentes, que j'ai dû user de la plus grande circonspection en rédigeant ce travail et en n'avançant que des chiffres que je crois parfaitement exacts.

PROCÉDÉ POUR L'EXTRACTION DU SOUFRE PAR LE SULFURE DE CARBONE.

Ce procédé, qui est mis en exploitation à Bagnoli, près de Naples, consiste à dissoudre le soufre du minerai par le sulfure de carbone. Théoriquement, une même quantité de ce liquide devrait toujours servir à la dissolution du soufre. Il semble que rien n'est plus simple que de distiller et de condenser le sulfure de carbone en conservant le soufre comme résidu; mais le sulfure est si volatil (il bout à 42 degrés), qu'il doit y avoir à la distillation des pertes considérables; ainsi ce liquide passe même à travers les robinets les plus habilement agencés.

Voici comment fonctionnent les appareils de Bagnoli (*fig.* 4), construits avec soin et dirigés d'une manière très-intelligente.

Fig. 4.



Croquis approximatif.

Le sulfure de carbone est préparé dans de grands cylindres en fonte remplis de coke et de charbon de bois parfaitement dégagés de matières empyreumatiques; les cylindres chauffés à la partie inférieure jusqu'au rouge très-sombre, on y introduit le soufre par un tuyau latéral communiquant avec le fond du cylindre.

Le sulfure de carbone formé distille et se rend dans des réfrigérants en zinc disposés à peu près comme les épurateurs à gaz; la condensation se fait facilement, et il n'est pas nécessaire, du moins en hiver, de multiplier beaucoup ces appareils.

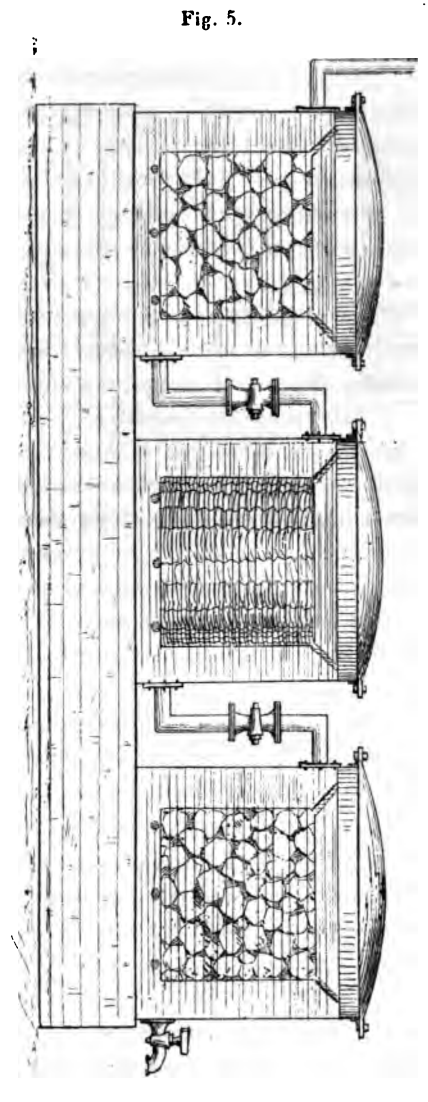
On est obligé d'employer des cylindres en fonte excellente et de chauffer avec les plus grandes précautions, car la moindre fente donnerait lieu à des accidents terribles.

Condensation du sulfure de carbone.

Le sulfure de carbone est monté dans un réservoir et tombe de là dans les appareils où se trouvent les minerais à dissoudre.

Dans de grands paniers en paille tressée on place les

Fig. 5.



minerais et on les descend dans des cylindres en fonte,

qui peuvent avoir environ 2 mètres de hauteur et 80 à 90 centimètres de diamètre.

Une série de cinq ou six cylindres, disposés en lessivage méthodique, reçoit le sulfure de carbone et le laisse sortir complétement saturé de soufre, c'est-à-dire en contenant environ 25 à 30 pour 100.

Les communications entre ces cylindres sont établies de manière à ce que le sulfure le plus pur passe toujours sur le minerai le plus épuisé (*fig.* 5).

Finalement, le liquide à 25 degrés est évaporé dans une chaudière demi-cylindrique; le sulfure de carbone volatilisé se rend dans des tuyaux disposés en serpentins au milieu de bâches en ciment remplies d'eau froide; quand le sulfure est complétement volatilisé, on surchauffe de manière à fondre le soufre et on le coule dans des moules en bois.

Les minerais les plus avantageux à traiter par ce procédé sont les stères ou poussières de soufre dont nous avons déjà parlé, et qui, contenant 60 à 75 pour 100 de soufre, sont presque complétement brûlées dans le traitement au calcarone; mais les minerais ordinaires, même en gros morceaux, sont aussi parfaitement débarrassés du soufre qu'ils contiennent par l'action du sulfure de carbone.

Le haut prix du sulfure de carbone, son action délétère et sa volatilité pouvant donner lieu aux plus terribles accidents, seront peut-être des empêchements à la mise en pratique en grand de ce nouveau procédé; car il ne faut pas perdre de vue que la température moyenne de la Sicile est assez élevée et que le peu de voies de communication et le manque d'habitude de l'industrie rendent bien difficile l'établissement de systèmes compliqués.

Un autre procédé, qui doit s'installer en Sicile, consiste à retirer le soufre du minerai au moyen de la vapeur surchauffée; mais ce travail donne lieu à une grande consom-

mation de charbon et me semble peu avantageux tant que des routes ou des chemins de fer ne relieront pas les ports aux grands centres miniers de la Sicile et que, par conséquent, les charbons anglais ne pourront pas y arriver à des prix raisonnables.

PRINCIPALES MINES DE SOUFRE DE LA SICILE ET DÉTAILS PARTICULIERS CONCERNANT CHACUNE D'ELLES.

Province de Palerme.

LERCARA-FREDDI (mines *Della Cruce, Dei Freddi, Madora, Col di Serio*)...........	Plusieurs de ces mines sont inondées ou en feu. — Organisation de pompes mues par la vapeur et essais de perfectionnement d'exploitation. Compagnie anglaise. — Production moyenne : 20 000 tonnes, envoyées à Palerme. — Cette province fournit une grande quantité de 3e avantagée.

Province de Girgenti.

CASTEL TERMINI (mines du comte Le Bue).........	Exploitation à travers la montagne par des galeries horizontales.
CATTOLICA ARAGONA.	
BIFARA BIVONA.	
CAMMARATA CANICATTI.	
COMITINI FAVARA (mines du baron Genuardi)........	Le transport est très-économique. — Minerais très-riches.
CAMPO-BELLO..............	Une des plus anciennes mines de la Sicile.
SICILIANA GIRGENTI........ GROTTE REGALMUTO........	Belles mines de soufre et surtout de sel gemme d'une blancheur remarquable; échantillons de soufre cristallisé et de célestine. — Production moyenne : 80 000 tonnes, envoyées à Girgenti et à Licata.

Province de Catane.

Aderno Assaro........... San-Filipo d'Argiro....... Piedimonte Rammacca. .... Centorbi (la plus importante, et qui aurait de l'avenir si le chemin de fer de Catane à Caltanisetta était fait)...	Production faible. — Le soufre se rend à Catane.

Province de Trapani.

Salaparuta............... Gibelloni...............	Production : 800 tonnes environ, expédiées par Trapani.

Province de Caltanisetta.

San-Catarini.	
Butera Campo Franco...... Castrogovanni Bonpensiere . Aidone-Barrafranca Sutera.	Mines inondées ou peu exploitées, qui pourront avoir de l'avenir. — Production assez faible.
San-Cataldo.............	Grande exploitation du baron de Trabonella et de la princesse de San-Cataldo.
Caltanisetta............	Grandes mines de Trabonella et de Capodarso. — Fiefs et gîtes splendides. Grotta. — Soufre 1re qualité.
Villarosa...............	Beaucoup de mines assez riches.
Serradifalco............	Mine Martino. — Beaucoup de strontiane.
Montedoro.	
Mazzarino.	
Riesi.	
Piazza................. Sommatino...............	Mines très-riches du prince de la Trebbia, qui fait dans une grande partie de la montagne de grandes exploitations. — Couches très-puissantes.

Pietra Grossa............ Grotta Calda (prince Saint-Élia)..................	Fiefs et mines très-étendus; en exploitation depuis cinqante ans; paraissent avoir été cédés à une compagnie française. — Production : 10 000 tonnes. — Très-beaux minerais.
Floristella (baron Pennisi) .	Mines aussi très-anciennes; grande exploitation : 6 000 tonnes.

Ces mines, d'une production d'environ 100 000 tonnes par an, envoient leurs soufres à Licata, à Terranova, avec des frais de transport très-considérables.

Une grande quantité de mines en Sicile appartenaient au clergé; les unes peu exploitées, les autres inondées. Par suite de la confiscation des biens du clergé, elles vont être mises en vente; une Société se fonde à l'effet de les racheter toutes, et il est probable qu'elles seront adjugées à très-bas prix.

	DESTINATIONS.	QUANTITÉS EXPÉDIÉES DANS LES DIFFÉRENTES NATIONS.					
		1862.	1863.	1864.	1865.	1866.	TOTAL.
SOUFRE ORDINAIRE.	France	40 326 624	51 636 835	44 590 532	38 670 795	43 488 837	219 713 623
	Allemagne	2 215 200	1 764 160	1 231 228	4 091 027	3 467 161	12 768 776
	Hollande	6 190 830	9 668 802	7 256 811	8 540 181	5 722 791	37 379 415
	Belgique	2 087 200	792 686	236 800	409 927	1 355 816	4 882 429
	Angleterre	59 862 058	41 614 831	59 729 049	48 307 290	73 215 092	282 728 320
	Espagne	"	3 888 980	3 492 820	3 831 925	5 072 354	16 286 079
	Portugal	204 800	"	"	294 701	1 072 018	1 571 519
	Autriche	3 337 5[illegible]6	4 082 157	3 500 958	4 424 322	5 267 756	20 702 789
	Province romaine	216 000	789 920	335 678	1 026 222	736 023	3 103 838
	Suisse	16 419	67 638	15 447	72 285	46 834	218 623
	Turquie	833 469	732 792	1 564 858	389 915	419 245	3 930 309
	États-Unis	14 253 304	2 059 140	9 743 741	"	13 477 626	39 533 811
	Amérique centrale	14 450	"	"	"	4 920 085	4 934 535
	Amérique méridionale	"	9 499 759	"	14 896 678	"	24 396 437
	Russie	3 875 451	6 739 492	1 125 091	327 584	3 992 145	16 059 763
	Villes anséatiques	5 249 010	6 047 840	1 835 657	4 032 225	9 049 509	26 214 211
	Suède et Norvége	795 604	548 353	"	845 081	967 451	3 156 489
	Grèce	3 870 113	3 485 547	4 799 831	6 941 791	6 773 376	25 870 658
	Danemark	"	"	176 396	"	"	176 396
	Indes orientales	"	"	"	34 143	"	34 143
	Autres destinations	"	3 616 096	116 710	96 404	65 903	3 895 113
		143 338 128	147 035 088	139 841 607	137 232 526	179 110 022	747 557 306

	DESTINATIONS.	QUANTITÉS EXPÉDIÉES DANS LES DIFFÉRENTES NATIONS.					
		1862.	1863.	1864.	1865.	1866.	TOTAL.
SOUFRE RAFFINÉ et FLEUR de SOUFRE.	France	20 953	656 069	16 217	82 327	56 424	831 930
	Angleterre	10 000	990 311	"	1 915 596	"	2 915 907
	Espagne	25 300	18 120	"	"	153 531	196 951
	Portugal	"	179 300	"	"	142 500	321 800
	Autriche	1 989 132	2 547 710	3 323 793	727 120	"	8 587 755
	Province romaine	123 880	160 072	153 036	118 128	43 781	598 897
	Suisse	18 868	55 761	26 452	32 161	"	133 242
	Etats-Unis	"	204 800	"	"	25 900	230 700
	Amérique centrale	"	34	"	"	"	34
	Amérique méridionale	13 909	14 742	"	3 198 141	"	3 226 792
	Hollande	"	44 000	"	707 668	"	751 668
	Turquie	"	150 840	"	"	"	150 840
	Grèce	"	712 267	"	15 229	"	727 496
	Russie	"	"	"	133 690	"	133 690
	Suède et Norvége	"	"		150 895	"	150 895
	Autres destinations	16 700		36 354	7 516	17 047	77 617
		2 218 742	5 733 966	3 555 852	7 088 471	439 183	19 036 214

SUR LES NOUVELLES MACHINES D'INDUCTION;

PAR M. BERTIN.

Depuis la découverte de l'induction, on a fait de nombreuses tentatives pour remplacer la pile par des machines magnéto-électriques. La première machine de ce genre a été construite par Pixii en 1833; les courants induits étaient produits par la rotation d'un aimant devant un électro-aimant. Peu de temps après, Saxton la perfectionna notablement en rendant l'aimant fixe pour faire tourner la partie la moins lourde de l'appareil, c'est-à-dire l'électro-aimant. Dans la machine de Saxton, l'aimant était horizontal; Clarke le redressa verticalement et donna son nom à l'appareil, aujourd'hui classique, que tous nos cabinets de physique possèdent. Pour en augmenter la puissance, il suffisait de grouper autour d'un même axe plusieurs électro-aimants et de les faire tourner entre les pôles d'un même nombre d'aimants. Tel est le principe de la machine construite par Nollet en 1850, et qui est devenue entre les mains de son successeur M. van Malderen, l'électromoteur le plus parfait pour la production de la lumière électrique. Je me contenterai de citer ces appareils, qui, sous le nom de *Machines de la Compagnie l'Alliance,* sont trop connus des physiciens français pour que je doive les décrire ici.

Pendant que ce progrès considérable s'accomplissait dans notre pays, les machines d'induction se transformaient à l'étranger. D'abord MM. Siemens et Halske, de Berlin, introduisaient dans la machine magnéto-électrique un perfectionnement considérable par l'invention de leur armature cylindrique. Wilde, en excitant à l'aide de la machine ainsi perfectionnée de puissants électro-aimants arrivait à produire des courants d'une puissance extraordinaire.

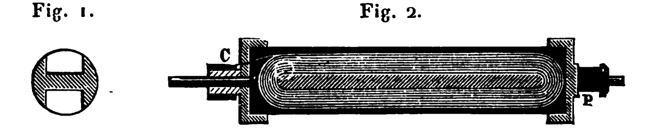
Jusqu'ici ces courants étaient engendrés par le mouvement ou par la transformation du travail mécanique au moyen des aimants. Mais une étude approfondie des conditions de cette transformation amena M. Siemens à se passer de cet intermédiaire, et le conduisit ainsi à l'invention des machines qu'il appela *dynamo-électriques,* dans lesquelles la transformation du travail mécanique en électricité s'opère directement. J'ai déjà dit que ces machines me paraissaient un des plus grands progrès accomplis par la physique expérimentale dans ces dernières années, et j'ai promis d'en rendre compte dans ces *Annales* ([1]). Je viens aujourd'hui remplir ma promesse, en m'aidant de tout ce qui a été écrit sur ce sujet, et principalement de l'excellente Notice publiée par le Dr Schellen dans le *Répertoire de Physique* ([2]).

1. *Bobine ou armature de Siemens et Halske.*

On appelle ainsi l'électro-aimant mobile qui forme l'organe essentiel de toutes les nouvelles machines. Il a été imaginé par MM. Werner Siemens et Halske de Berlin, en 1854, et décrit par M. Siemens dans les *Annales de Poggendorff* en 1857 ([3]).

Le noyau de cet électro-aimant est un cylindre en fer qui porte suivant l'axe une gorge large et profonde, de sorte que sa section a la forme d'un double T (*fig.* 1). C'est dans

Fig. 1. Fig. 2.



cette gorge qu'on place le fil, qui se trouve par conséquent enroulé parallèlement à l'axe du cylindre, tandis que

([1]) *Voir* le cahier d'avril.
([2]) *Repertorium für experimental Physik;* par le Dr Carl, t. IV, p. 65-88.
([3]) *Annales de Poggendorff,* t. CI, p. 271.

dans les électro-aimants ordinaires il est enroulé perpendiculairement. Le noyau ainsi garni a repris à peu près la forme cylindrique; on la complète en recouvrant le fil d'une feuille de laiton, ce qui fait de l'armature un cylindre parfait. Ses deux bases sont vissées dans des garnitures métalliques qui portent les axes de rotation.

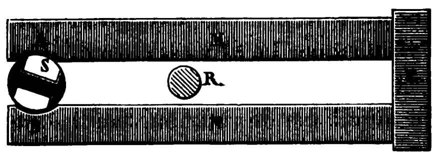
La *fig.* 2 représente une coupe longitudinale de cet électro-aimant cylindrique. Le fil y est enroulé de manière que l'une de ses extrémités est fixée au noyau et par conséquent communique avec l'axe de rotation, tandis que l'autre extrémité traverse la garniture métallique et communique avec une virole isolée sur l'axe. L'axe et la virole sont donc les extrémités du fil et par conséquent les pôles des courants induits lorsque l'armature tourne entre les branches d'un aimant. Mais ces pôles changent de signe à chaque demi-révolution de l'armature, et pour avoir des courants de même sens il faut employer un commutateur analogue à celui de la machine de Clarke. Les ressorts qui pressent constamment sur les deux parties du commutateur deviennent alors les pôles constants des courants produits par l'induction. L'extrémité C de l'armature porte le commutateur, l'autre extrémité porte un pignon P qui engrène avec une roue dentée de grande dimension et reçoit d'elle un mouvement très-rapide.

Les avantages d'une pareille disposition sautent aux yeux. Il est clair qu'il sera facile de donner à cet électro-aimant cylindrique une très-grande vitesse, et d'y produire par conséquent des variations très-rapides de polarité, d'où résultera la production d'un grand nombre de courants induits dans un temps très-court. De plus, les surfaces polaires étant énormes, le magnétisme et par suite l'induction seront considérables. Aussi, depuis l'invention de cet ingénieux appareil, nous le voyons employé dans un grand nombre de machines d'induction.

2. *Machine magnéto-électrique de Siemens et Halske* (1).

Cette machine est constituée par une armature Siemens tournant entre les deux pôles d'un système de barreaux aimantés. La *fig.* 3 est une coupe qui en fait comprendre

Fig. 3.



la disposition essentielle. M et N sont deux barreaux aimantés qui sont ou les branches d'un aimant en fer à cheval, ou bien deux aimants droits réunis par une de leurs extrémités à une pièce de fer F. Ces aimants sont entaillés dans les parties polaires A et B pour recevoir l'armature Siemens S, mise en mouvement par une roue dont l'axe est en R. Comme il y a un grand nombre de barreaux parallèles, l'armature tourne ainsi dans un cylindre magnétique qui l'embrasse dans toute sa longueur, et n'en est séparé que par une faible distance. Elle est plus qu'à moitié entourée par ces barreaux, de sorte que, dans toutes les positions, le noyau en fer est en contact avec les aimants, et ceux-ci, comme on dit, sont *armés ;* de là le nom d'*armature* souvent donné à la bobine de Siemens. L'inventeur insiste beaucoup sur cette condition, qu'il considère comme essentielle. Dans le cas actuel, elle a pour résultat d'empêcher l'influence latérale des aimants les uns sur les autres, et par suite leur affaiblissement : le pouvoir magnétique du système est alors à très-peu près la somme des pouvoirs magnétiques des barreaux qui le composent, ce qui est bien loin d'avoir lieu dans les faisceaux magnétiques tels qu'on les fait habituellement. Tout est donc combiné pour produire dans

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CI, p. 272.

l'armature une aimantation, et par suite une induction d'une très-grande énergie.

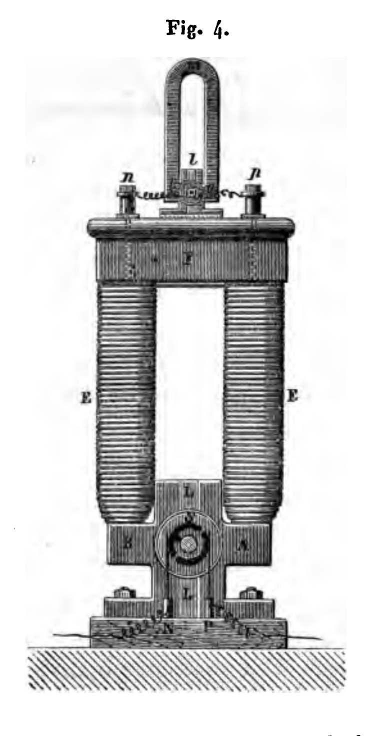
On a pu voir à l'Exposition universelle deux machines de ce genre. L'une était une machine d'induction ordinaire de dimensions bien moindres que celle de la machine de Clarke, et qui donnait cependant des effets bien plus considérables. L'autre était un spécimen du télégraphe magnéto-électrique employé sur plusieurs lignes de l'Allemagne, et notamment sur les lignes bavaroises. Ces deux appareils avaient chacun douze paires de barreaux aimantés superposés horizontalement, sans se toucher ailleurs que par la pièce de fer dans laquelle ils étaient fixés; l'armature était donc verticale. On lui communiquait un mouvement de rotation rapide à l'aide d'une roue dentée mise en mouvement par une manivelle.

3. *Machine magnéto-électrique de Wilde.*

Il est clair que si dans la machine de Siemens on remplaçait les aimants permanents par des électro-aimants, on pourrait avoir une source magnétique bien plus considérable, et on augmenterait ainsi l'induction produite. Il faudrait, il est vrai, exciter ces électro-aimants par un courant extérieur; mais rien n'empêche d'emprunter ce courant à une seconde machine électromagnétique à aimants permanents. Telle est précisément la combinaison qu'a réalisée M. Wilde en Angleterre. Sa machine se compose réellement de deux machines superposées. Celle qui est placée en haut, et qui est la plus petite, n'est pas autre chose qu'une machine de Siemens à armature horizontale. Le courant produit par la rotation de cette armature entre les pôles d'un système d'aimants en fer à cheval est conduit dans les deux branches d'un gros électro-aimant placé au-dessous. C'est entre les surfaces polaires de cet électro-aimant que tourne une seconde armature plus grosse que la première, et qui produit le courant que l'on utilise exté-

rieurement. Pour que cette combinaison soit avantageuse, il faut que le courant soit capable de développer un magnétisme plus intense que celui qui l'a produit. Or ceci n'est pas douteux, car l'aimantation d'un électro-aimant dépend non-seulement du courant excitateur, mais encore de la masse du noyau en fer. Dans la première machine expérimentée par M. Wilde, la partie supérieure avait seize aimants en fer à cheval pouvant porter chacun 10 kilogrammes, le courant qu'ils produisaient dans leur armature, étant conduit dans l'électro-aimant inférieur, l'aimantait assez pour qu'il pût porter 5000 kilogrammes. Cette énorme force magnétique développait dans l'armature inférieure des courants d'une intensité extraordinaire.

Fig. 4.



La *fig.* 4 représente une vue de face de la machine de

Wilde. On y voit en *m* l'un des seize aimants en fer à cheval. Les extrémités de ces aimants sont noyées dans deux masses en fer qui forment les surfaces polaires *a* et *b*. Ces deux masses sont séparées par une plaque en laiton *l*, et c'est dans l'axe de ce système métallique qu'est pratiquée une cavité cylindrique dans laquelle tourne l'armature *s*. Les courants induits, après avoir été redressés par le commutateur, aboutissent aux deux boutons isolés *p* et *n*, qui communiquent également avec les extrémités du fil de l'électro-aimant de la seconde machine.

Cet électro-aimant EE a pour noyau deux grosses plaques de tôle réunies par leur partie supérieure à l'aide d'une platine en fer F qui sert de support à la première machine. Ses extrémités sont aussi noyées dans deux masses de fer A et B, séparées par une plaque en laiton LL, et formant une gaîne cylindrique dans laquelle tourne une seconde armature S d'un diamètre qui est environ trois fois plus grand que celui de la première. Le courant de cette armature, après avoir été redressé par le commutateur, était conduit par deux ressorts dans les boutons P et N, qui devenaient ainsi les pôles de l'électromoteur. C'est à ces pôles que l'on attachait le circuit extérieur dans lequel on voulait utiliser le courant.

Les dimensions des différentes pièces de l'appareil étaient les suivantes. Les deux gaînes magnétiques avaient, la première $2\frac{1}{2}$ pouces, et la deuxième 7 pouces de diamètre. Les armatures étaient un peu plus petites, de $\frac{1}{20}$ de pouce en haut et de $\frac{1}{8}$ de pouce pour celle de la machine inférieure. Les plaques de tôle qui formaient le noyau de l'électro-aimant avaient 3 pieds de haut, 26 pouces de largeur et 3 pouces d'épaisseur; elles étaient réunies par une plaque deux fois plus épaisse. Le fil qui les recouvrait toutes deux avait 3300 pieds de long et pesait une demi-tonne; il formait sept couches autour de chaque lame. Le fil de l'armature inférieure était également très-gros; il n'avait que 350 pieds de long. (Le pied anglais = $0^{m},305$.)

Pour que cette machine produise tout son effet, il faut donner aux armatures une vitesse énorme, qui, pour la plus grosse, était de 25 tours par seconde, et qui, pour la plus petite, était plus considérable encore et a varié de 30 à 40 tours par seconde. Ces deux pièces mobiles recevaient leur mouvement de deux courroies qui leur transmettaient la force d'une machine à vapeur de 3 chevaux ([1]).

Les phénomènes de lumière électrique et d'incandescence dans les fils métalliques dépassaient, dit-on, tout ce qu'on avait vu jusqu'alors.

M. Wilde alla encore plus loin. Au lieu d'utiliser directement le courant de cette machine, il le fit passer dans un électro-aimant encore plus considérable que le précédent qui avait 4 pieds de haut et 10 pouces d'épaisseur; il avait alors une machine triple à trois cylindres, qui exigeait pour être mise en mouvement la force de 15 chevaux-vapeur. Le courant entretenait la lumière électrique dans une lampe à charbons gros comme le doigt et fondait rapidement une barre de platine de 2 pieds de long et d'un quart de pouce de diamètre.

Mais l'excessive vitesse qu'il faut donner aux armatures de la machine de Wilde est un inconvénient grave, et qui paraît s'être opposé jusqu'ici à son emploi industriel. Les brusques changements de polarité échauffent tellement le fer de ces armatures que bientôt le magnétisme s'affaiblit et le courant diminue. Il en résulte qu'on ne peut ainsi obtenir une lumière électrique qui reste constante pendant huit à dix heures, comme l'exige le service des phares, et sous ce rapport l'appareil de Wilde paraît bien inférieur aux belles machines magnéto-électriques de la *Compagnie l'Alliance*.

4. *Invention des machines dynamo-électriques.*

Jusqu'ici nous avons vu des courants très-énergiques

([1]) *Quarterly Journal of Science*, n° 12.

produits par le mouvement, mais en employant des aimants permanents. Ne serait-il pas possible de supprimer cet intermédiaire et d'obtenir l'électricité par la seule transformation du travail mécanique? Cette idée hardie paraît avoir germé presque en même temps dans la tête de deux des plus ingénieux inventeurs de notre époque, M. Werner Siemens, de Berlin, et M. Charles Wheatstone, de Londres; mais la priorité de la publication appartient au premier.

Au mois de décembre 1866, M. Siemens montra aux physiciens de Berlin une machine d'induction sans aimants, à laquelle il donna le nom de *machine dynamo-électrique*. Le 17 janvier 1867, il communiqua à l'Académie de Berlin les principes qui l'avaient conduit à cette invention, dans une Note qui a pour titre : *Sur la transformation du travail mécanique en courants électriques sans l'intervention des aimants permanents* (1).

L'auteur débute par une étude très-fine de l'induction dans les parties mobiles d'un même circuit. Considérons, par exemple, un moteur électrique composé d'électro-aimants, les uns fixes et les autres mobiles. Le courant d'une pile qui traverse tous ces électro-aimants fait mouvoir les parties mobiles devant les parties fixes dans un certain sens; mais ce mouvement lui-même produit en même temps des courants induits, qui, d'après la loi de Lenz, doivent avoir une direction telle, que leur réaction électrodynamique gêne le mouvement qui les a produits. Il faut donc que ces courants induits soient de sens contraire à celui de la pile, et, par conséquent, ils tendent à l'affaiblir de plus en plus. Telle est la condition du mouvement dans tout moteur électrique; il porte en lui-même

(1) *Monatsbericht* du 17 janvier. — *Annales de Poggendorff*, février 1867, t. CXXX, p. 332. Ce Mémoire est traduit dans les *Archives de Genève*, t. XXIX, p. 70.

un germe de mort, il ne peut pas fonctionner sans que la force motrice s'affaiblisse, et c'est là la principale cause de l'insuccès de toutes les machines de ce genre.

Mais si, à l'aide d'une force extérieure, on fait tourner le moteur en sens contraire du mouvement que lui communiquerait la pile, le rôle de l'induction va complétement changer. Les courants induits, qui doivent toujours gêner le mouvement, seront alors de même sens que le courant de la pile, et par conséquent ils l'augmenteront de plus en plus. Cet accroissement du courant aura pour effet d'exalter la puissance des électro-aimants, d'où résultera un accroissement des courants induits. Le courant qui circule dans l'appareil augmentera ainsi progressivement jusqu'à une intensité telle, que le courant primitif ne sera plus qu'une fraction insignifiante du courant total, et qu'on pourra supprimer la pile sans inconvénient.

La pile, dans ce cas, ne servirait qu'à commencer l'action en donnant aux électro-aimants une quantité de magnétisme qui peut être aussi faible qu'on le voudra. « Le moindre degré de magnétisme, tel que celui qui reste toujours dans les électro-aimants formés avec le fer le plus doux, suffit pour obtenir, au moyen de la rotation, l'accroissement progressif du courant dans le circuit; il suffit d'avoir fait passer une seule fois, pendant un temps très-court, le courant d'une pile dans l'électro-aimant fixe pour que l'appareil soit susceptible à tout jamais de se charger. »

Cette dernière phrase exprime clairément le nouveau principe sur lequel reposent les machines dynamo-électriques, et qui permet d'obtenir un courant aussi intense qu'on le voudra sans l'intervention des aimants permanents.

« Ce principe est applicable à toutes les machines fondées sur l'attraction et la répulsion d'électro-aimants faisant partie d'un même circuit, pourvu que ces électro-aimants remplissent certaines conditions indispensables. Il faut tout d'abord qu'ils aient une inertie magnétique suffisante

pour conserver sans altération leur magnétisme, malgré les variations périodiques des courants induits. Il faut, de plus, que les surfaces polaires soient tellement disposées, que l'électro-aimant fixe reste constamment fermé par un fer doux pendant la rotation de l'électro-aimant mobile, condition qui est remplie de la manière la plus avantageuse par l'armature de Siemens.

» Avec une pareille machine dont les différentes pièces sont bien combinées et dont le commutateur est bien réglé, on obtient par une rotation suffisamment rapide un courant tellement intense que, si la résistance extérieure est faible, le fil des électro-aimants s'échauffe assez pour brûler la soie qui le recouvre. Il faut, pour éviter cet inconvénient, ou modérer la vitesse, ou augmenter la résistance extérieure. »

Tels sont les points essentiels traités dans la Note de M. Werner Siemens, de Berlin. Son frère William Siemens, de Londres, construisit une machine sur ses indications, et en fit connaître les résultats à la Société Royale de Londres au mois de février 1867.

Peu de jours après, cette Société recevait une communication analogue de M. Ch. Wheatstone qui avait eu, de son côté, la même idée que M. Siemens. Les Notes des deux savants anglais furent lues dans la même séance, celle du 14 février 1867 ([1]), par conséquent un mois après la communication faite par M. Werner Siemens à l'Académie de Berlin, et qui constitue en sa faveur un titre de priorité incontestable.

5. — *Machine dynamo-électrique de Siemens.*

M. Siemens avait exposé en 1867 deux machines de son système, une petite qui fonctionnait à la main, et une

([1]) *Philosophical Magazine* (1867), t. XXXIII, p. 469. Ces deux notes ont été traduites dans le n° 42 de la *Revue des Cours scientifiques*, en même temps que deux autres de MM. Varley et Ladd sur le même sujet.

grande qui ne fonctionnait pas faute d'un moteur suffisant. Celle-ci a été considérablement modifiée par l'inventeur, car elle ne ressemblait guère à celle qui est figurée dans le *Répertoire* de Carl ([1]).

Je me contenterai de décrire la petite machine, la première de ce genre qui ait été construite, celle qui a servi aux premières expériences. Elle est spécialement destinée à l'inflammation des mines et en général à la production des phénomènes qui n'exigent qu'un courant énergique de courte durée.

Tout l'appareil est renfermé dans une boîte en bois de 2 à 3 décimètres de côté. En ouvrant cette boîte on y aperçoit d'abord deux électro-aimants plats posés verticalement sur une pièce en fer qui les réunit par le bas, et dans lesquels on a fait passer une fois pour toutes le courant d'une pile. Ils portent à leur partie supérieure deux grosses pièces de fer doux creusées en gouttières, entre lesquelles tourne une armature de Siemens. Le mouvement est imprimé à cette armature par une roue dentée mobile à la main et qui, engrenant avec le pignon du cylindre mobile, lui communique une vitesse huit ou dix fois plus grande que celle de la manivelle. Sur le côté opposé de la boîte on aperçoit en haut le commutateur de l'armature, et vers le bas une pièce destinée à interrompre le courant à un moment donné pour le lancer dans le fil qui le conduit à la mine.

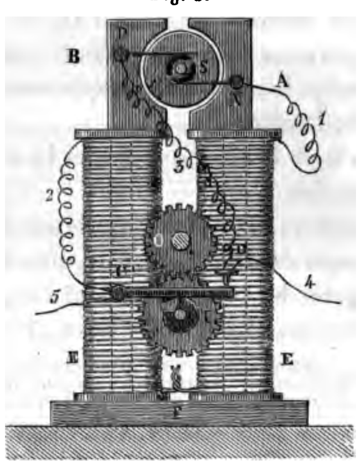
La *fig.* 5 représente la machine vue du côté opposé à la manivelle. EE sont les deux électro-aimants dont les noyaux reposent sur une plaque de fer F, et supportent les deux pièces polaires A et B échancrées circulairement. C'est dans la gaîne cylindrique formée par ces deux échancrures que tourne l'armature de Siemens S, au moyen d'une roue dentée dont l'axe est en O et qui, placée de l'autre

---

([1]) T. IV, p. 84.

côté, n'est pas représentée dans la figure. Le commutateur de cette armature frotte de chaque côté contre trois ressorts parallèles, dont la multiplicité garantit le contact.

Fig. 5.



Les deux systèmes de ressorts aboutissent aux deux boutons P et N qui forment les pôles des courants redressés par le commutateur. C'est à ces pôles que viennent s'attacher les deux extrémités du fil unique qui entoure l'électro-aimant fixe. La première communique directement avec le bouton N, et la seconde est en relation avec le bouton P par l'intermédiaire de l'interrupteur I.

Voici comment cet interrupteur est disposé. L'axe de la roue motrice se termine en O par un pignon qui engrène avec une roue dentée un peu plus grande, dont le tourillon porte un anneau pourvu d'une échancrure profonde. Sur cet anneau s'appuie par une partie en saillie un levier CD mobile autour du point C. Tant que cette saillie repose sur la partie pleine de l'anneau, le levier est soulevé et son extrémité vient butter contre une pointe D qui communique avec le pôle P par le fil 3. L'axe C du levier communiquant aussi par le fil 2 avec le second bout du fil de

l'électro-aimant, on voit que le courant est alors fermé en CD. Mais par suite de la rotation de la roue I de l'interrupteur, la saillie du levier ne tarde pas à rencontrer la partie échancrée, le levier tombe, abandonne la pointe D et le courant est interrompu dans l'appareil. C'est alors qu'un circuit extérieur formé par les fils 4 et 5 le conduit partout où il en est besoin, par exemple au sein de la mine qu'il s'agit d'enflammer.

Dans la machine destinée aux mines la roue de l'interrupteur est deux fois plus grande que le pignon de la roue motrice, de sorte que le courant est lancé dans le circuit extérieur à chaque double tour de la manivelle. Il serait facile de multiplier les interruptions si l'expérience l'exigeait.

6. — *Machine dynamo-électrique de Ladd.*

C'est le 14 mars 1867 que M. Ladd a fait connaître sa machine à la Société Royale de Londres [1]. A partir du milieu de mai il l'a fait fonctionner à l'Exposition universelle dont elle était certainement une des grandes curiosités. M. Ladd prétend que l'idée de sa machine lui a été suggérée par un de ses aides déjà en 1864, mais cette assertion ne reposant sur aucun document historique ne peut infirmer les droits de M. Siemens. On peut dire seulement que si M. Siemens a trouvé le principe et construit la première machine dynamo-électrique à un seul cylindre, c'est M. Ladd qui le premier a fait fonctionner une machine à deux cylindres et obtenu ainsi sans aimants permanents des courants d'une intensité considérable.

L'emploi des deux cylindres ou des deux armatures de Siemens est très-rationnel. L'une de ces armatures, en communication permanente avec l'électro-aimant, est destinée à en exalter la puissance; l'autre utilise cette puissance

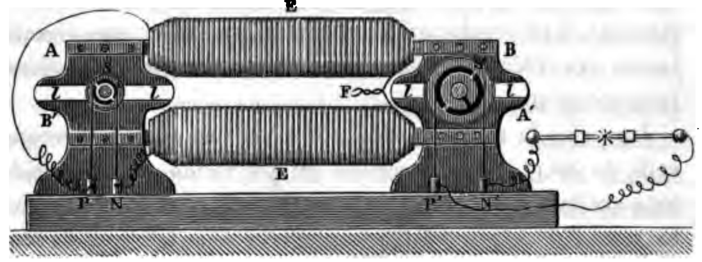
---

[1] *Philosophical Magazine*, t. XXXIII, p. 544.

pour produire un courant énergique, qui est employé en dehors de l'appareil.

La *fig.* 6 représente la disposition essentielle de la ma-

Fig. 6.

chine de Ladd. E, E désignent les électro-aimants, ils sont rectangulaires et couchés horizontalement. Les plaques de fer doux qui leur servent de noyau sont fixées par leurs extrémités à deux grosses masses également en fer doux A et B, A' et B'. Ces masses polaires sont réunies par des plaques en laiton *l*, *l*. L'appareil repose ainsi sur deux supports très-solides, mais qui ne sont pas pleins : chacun d'eux renferme une cavité cylindrique dans laquelle tournent les armatures de Siemens S et S'. Les commutateurs de ces armatures frottent contre des systèmes de ressorts qui aboutissent aux boutons P et N, et P' et N'. Aux deux boutons P et N de la première armature sont attachés deux des bouts des fils des électro-aimants dont les autres extrémités sont réunies en F. L'enroulement du fil est tel que, lorsqu'il est traversé par un même courant, les masses polaires A et B' sont aimantées en sens contraires. On y a fait passer une fois pour toutes le courant d'une pile dont on a fait communiquer les pôles avec les boutons P et N. Il en est résulté un peu de magnétisme rémanent dans les électro-aimants, mais ce magnétisme est à peine sensible. Lorsque l'armature S est mise en mouvement rapide, cette petite quantite de magnétisme réma-

nent y produit un courant induit d'abord très-faible ; ce courant passe par les boutons P et N dans les électro-aimants qui deviennent un peu plus forts. Ils induisent alors un courant plus énergique dans l'armature, et ce courant est toujours employé à augmenter la puissance des électro-aimants. Il en résulte au bout de quelques tours une aimantation considérable qui se manifeste par une attraction très-énergique.

Jusqu'ici la machine de Ladd n'est pas autre chose que celle de Siemens. L'invention du physicien anglais réside tout entière dans la seconde armature S′ placée à l'autre extrémité des électro-aimants et qui en reçoit, lorsqu'ils sont chargés, une induction très-intense. Cette armature a un diamètre à peu près double de la première ; le courant qu'elle fournit aboutit aux deux boutons P′ et N′ avec lesquels on fait communiquer un circuit extérieur quelconque. La figure représente le courant passant entre deux pointes de charbon pour produire la lumière électrique.

A l'Exposition universelle les deux armatures étaient mises en mouvement par deux courroies aboutissant à l'arbre de transmission d'une machine à vapeur. Elles employaient la force d'un cheval et tournaient avec la vitesse énorme de 30 tours par seconde. La lumière électrique était à peu près celle qu'on obtiendrait avec une pile de Bunsen de 40 éléments. Un fil de platine d'un mètre de longueur et d'un demi-millimètre de diamètre était rougi à blanc presque intantanément.

Les effets de cette curieuse machine sont bien dignes d'attirer l'attention des physiciens. Mais l'énorme vitesse qu'il faut donner aux cylindres tournants sera longtemps, je crois, un obstacle à l'emploi industriel des machines de ce genre. Outre la difficulté mécanique de produire et surtout d'entretenir ces vitesses excessives, elles présentent ici

un inconvénient tout spécial. Le changement rapide de polarité dans le fer des armatures les échauffe outre mesure, au point de brûler l'enveloppe des fils, si on n'y prenait garde. En fait, nous n'avons jamais vu fonctionner la machine de Ladd pendant longtemps, et l'expérience ne nous a pas encore appris quels seraient les résultats de son action, si elle était continue.

Cet échauffement inévitable prouve aussi que les machines dynamo-électriques ne remplissent pas complétement leur programme, qui était la transformation du travail mécanique en électricité : car une partie notable de ce travail est transformée en chaleur, qui, bien loin d'être utile, est au contraire nuisible. Il serait intéressant de pouvoir mesurer la chaleur ainsi produite, car en l'évaluant en travail, et la retranchant du travail moteur, on saurait ainsi quelle est la portion de travail mécanique qui est réellement transformée en courant électrique, et si l'on mesurait ensuite le courant avec des unités convenables, on aurait par cela même une détermination directe de l'équivalent mécanique de l'électricité.

7. — *Petite machine dynamo-électrique.*

Depuis l'Exposition, M. Ladd en Angleterre, et M. Ruhmkorff à Paris construisent de petites machines dynamo-électriques qui peuvent être mises en mouvement par la force d'un seul homme. Dans ces machines les deux armatures Siemens, au lieu d'être séparées, sont réunies sur un même axe, mais de telle sorte que leurs faces polaires soient à angle droit sur la surface du cylindre. L'électro-aimant est vertical; il est fermé en haut par une plaque de fer doux, et il repose par le bas sur deux masses de fer entre lesquelles tourne le cylindre unique qui porte les deux armatures. L'une d'elles qui occupe le tiers du cylindre communique avec l'électro-aimant et sert à l'exciter; la seconde qui est deux fois plus grande commu-

nique avec le circuit extérieur et y propage le courant développé par l'induction de l'électro-aimant.

La bobine à deux armatures croisées présentant quelques difficultés dans sa construction, le D[r] Schellen a proposé de la remplacer par une bobine simple à deux fils disposés d'une manière convenable, que d'ailleurs il n'a pas indiquée. Cette idée a été réalisée par M. Ruhmkorff. Sur le noyau ordinaire de Siemens, il enroule deux fils dont les longueurs sont comme 1 et 2, et qui sont en relation avec deux commutateurs placés aux deux extrémités de l'axe. C'est par ces commutateurs que le fil le plus court communique avec l'électro-aimant et le plus long avec le circuit extérieur. Cette combinaison simplifie la machine sans lui rien enlever de sa puissance.

L'inconvénient des grandes vitesses subsiste dans les petites machines comme dans les grandes; l'armature doit toujours faire à peu près 30 tours par seconde. Pour combattre l'échauffement qui en résulte, M. Ladd a trouvé le moyen de refroidir le cylindre tournant au moyen d'un courant d'eau qu'il fait circuler dans son intérieur. C'est là un perfectionnement important et qui doit nous faire espérer que les difficultés qui se sont opposées jusqu'ici à l'emploi industriel des machines dynamo-électriques ne tarderont pas à être définitivement vaincues.

RECHERCHES SUR LES DÉRIVÉS CHLORÉS DE LA BENZINE;

PAR M. ÉMILE JUNGFLEISCH.

INTRODUCTION.

Les recherches qui font le sujet de ce Mémoire ont pour but l'étude des dérivés chlorés de la benzine.

Je n'ai pas seulement entrepris ce travail pour complé-

ter l'histoire de la benzine, corps d'une importance fondamentale, puisqu'il est la base de cet ensemble de substances que l'on a appelé *Série aromatique*; mais je me suis en même temps proposé d'examiner, dans une série de composés bien définis quant à leur caractère et à leur origine, divers problèmes généraux de philosophie chimique.

L'un de ces problèmes concerne les relations qui existent entre les propriétés physiques des corps et leur composition chimique : la substitution graduelle du chlore à l'hydrogène, celle de la vapeur nitreuse, dans une nombreuse série de corps bien définis, fort stables et, pour la plupart, cristallisés, offre sous ce rapport des facilités et un intérêt tout particuliers. Je suis ainsi parvenu à certaines relations entre la composition chimique, la densité, le point de fusion, le point d'ébullition, etc., relations dont les unes confirment des faits déjà connus, en les présentant sous une forme nouvelle, mais dont les autres, plus inattendues, me semblent indiquer une différence générale entre les substitutions opérées par nombres pairs ou impairs d'équivalents.

Je me suis encore proposé d'apporter quelques renseignements nouveaux sur les relations qui existent entre la formation des corps isomères et les conditions de leur origine, problème très-général et très-important qui se retrouve à chaque instant dans la chimie organique. J'ai réussi, en effet, à établir l'existence de plusieurs séries de dérivés chlorés isomériques, selon que ces dérivés ont été préparés par substitution simple et directe, ou bien par l'élimination des éléments de l'acide chlorhydrique opérée dans des chlorures formés d'abord par addition. Ce résultat, si je ne me trompe, n'est pas spécial à un corps unique, à la benzine : les notions sur lesquelles il repose sont trop générales pour ne pas trouver des applications dans l'étude des autres carbures d'hydrogène et composés organiques.

Je désire remercier ici mon maître, M. Berthelot. Le présent travail a été exécuté dans son laboratoire, et ses conseils ne m'ont jamais fait défaut. Je le prie de croire à ma vive reconnaissance.

On trouvera rapportées plus loin plusieurs déterminations cristallographiques qui ont été faites par M. Des Cloizeaux. Qu'il me soit permis d'exprimer à ce savant éminent toute ma gratitude pour la bienveillance qu'il m'a montrée.

CHAPITRE PREMIER.

HISTORIQUE ET MÉTHODES DE PRÉPARATION.

I. — *Historique.*

Les premières recherches relatives à l'action du chlore sur la benzine sont dues à Mitscherlich [1] et à M. Peligot [2].

Ayant fait agir le chlore sur la benzine au soleil, ces chimistes constatèrent la production d'un chlorure par addition, le *trichlorure de benzine*, $C^{12}H^6Cl^6$, lequel, sous l'influence de la potasse alcoolique, se dédouble en *benzine trichlorée*, $C^{12}H^3Cl^3$, et en acide chlorhydrique, qui forme du chlorure de potassium :

$$C^{12}H^6Cl^6 + 3(KO,HO) = C^{12}H^3Cl^3 + 3KCl + 3H^2O^2.$$

Peu après, Laurent reprit ces expériences ; mais ses recherches ne firent guère que confirmer celles qui avaient été faites auparavant [3].

Depuis, l'étude de ces corps n'a jamais été reprise.

---

(1) *Poggendorffs Annalen*, t. XXIX, p. 231 (1833). *Ueber das Benzin und die Sauren der Œl und Talgarten.* — T. XXXI, p. 283 (1834). *Ueber die Benzinschwefelsaüre* (Note). — T. XXXV, p. 370 (1835) *Chlorbenzin und Chlorbenzid.*

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, t. LVI, p. 59 (1834).

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, t. LXIII, p. 41 (1836).

En 1861, il est vrai, M. Rosensthiel, s'étant proposé de rechercher si la benzine est réellement le radical du glucose considéré comme alcool hexatomique, ainsi que l'avait indiqué M. Berthelot, fut amené à faire réagir sur le chlorure de benzine de Mitscherlich l'acétate d'argent en excès ([1]). Il constata qu'il se produit, dans ces conditions, des corps susceptibles de réduire la liqueur cupro-potassique de Barreswil, des composés plus ou moins analogues au glucose hexacétique de M. Berthelot. Mais ce travail ne touche que par un point au sujet que je veux traiter.

Il est un autre dérivé chloré de la benzine, qui, comme les deux corps que je viens de citer, a attiré depuis longtemps déjà l'attention : c'est le composé que l'on obtient en faisant réagir le perchlorure de phosphore sur le phénol, le composé auquel on a donné le nom de *chlorure de phényle*.

Le chlorure de phényle a été découvert par Laurent et Gerhardt ([2]); mais les renseignements que donnent ces chimistes à son égard sont assez vagues. Leurs expériences ont été répétées par M. Scrugham ([3]) et par M. Riche ([4]). Il résulte de ces travaux que le chlorure de phényle est un corps d'une stabilité très-grande, qui se conduit avec les réactifs comme un véritable carbure d'hydrogène. Ayant cherché à obtenir la benzine monochlorée par l'action du chlore sur la benzine, M. Riche vit qu'on ne peut produire ainsi qu'un mélange où domine le chlorure de benzine de Mitscherlich, $C^{12}H^6Cl^6$.

Quelques mois après le travail de M. Riche, M. H. Müller fit paraître une Note « Sur une nouvelle méthode pour effectuer la substitution du chlore à l'hydrogène dans les

---

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LIV, p. 178.

([2]) *Comptes rendus des travaux de Chimie* (1849), p. 429, et *Traité de Chimie organique*, de GERHARDT, t. III, p. 78.

([3]) *Proceedings of the Royal Society*, t. VII, p. 18 (1854), n° 94, et *Traité de Chimie organique*, de GERHARDT, t. III, p. 981.

([4]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LIII, p. 586 (1861), et *Répertoire de Chimie pure* (1862), p. 13.

composés organiques » [1]. Ayant essayé précédemment, en commun avec M. Warren de la Rue, de produire des composés iodés par l'action du monochlorure et du trichlorure d'iode sur les carbures d'hydrogène du naphte de Burmese, et n'ayant obtenu ainsi que des composés chlorés, M. H. Müller avait vu que l'action des agents en question ne diffère de celle du chlore que par une énergie plus grande. Dans les recherches dont nous parlons, le même chimiste, voulant transformer la benzine en un acide et en un alcool correspondants, étudia l'action du chlore sur ce carbure d'hydrogène; il constata que la benzine absorbe le chlore, mais qu'à l'abri de la lumière aucune réaction ne se produit, à moins qu'on ne chauffe le liquide au point d'ébullition. « Dans ce cas, dit-il, il se forme lentement deux séries de composés :

$$C^{12}H^{6}Cl^{2},\ C^{12}H^{6}Cl^{4},\ C^{12}H^{6}Cl^{6},$$

et

$$C^{12}H^{5}Cl,\ C^{12}H^{4}Cl^{2},\ C^{12}H^{3}Cl^{3},$$

en même temps que de l'acide chlorhydrique est mis en liberté. » Et, à l'exception de ces quatre lignes, M. Müller ne publia rien de plus touchant cette réaction.

L'action du chlorure d'iode lui fournit un mode opératoire bien préférable. Il vit, en effet, que lorsqu'on dirige un courant de chlore dans de la benzine saturée d'iode, le gaz est entièrement absorbé : le liquide, d'abord violet, se colore en rouge brun, de l'acide chlorhydrique se dégage, et des corps chlorés se forment rapidement. Mais l'auteur que nous citons n'étudia que le sens général de la réaction, car il signale dans sa Note que « dans le cas où un excès de chlore a été employé, on obtient un magnifique composé cristallin »; or on verra plus loin que ce composé cristallin, comme M. Müller l'a reconnu lui-même plus tard,

---

(1) *Journal of the Chemical Society*, t. XV, p. 41 (1862), et *Répertoire de Chimie pure* (1862), p. 427.

est la benzine bichlorée, et ne correspond nullement à l'action d'un excès de chlore. La même méthode appliquée à une foule de composés organiques donna des résultats analogues.

La benzine traitée par le perchlorure d'antimoine, ajoute M. Müller, est attaquée avec une grande énergie, et il se forme immédiatement un dérivé chloré cristallisé et inattaquable par la potasse alcoolique.

En 1863, M. Church (1) fit savoir qu'en chauffant un mélange de bichromate de potasse et d'acide chlorhydrique, jusqu'à ce que du chlore commence à s'en dégager, et versant sur le tout de la benzine, on obtient un liquide qui renferme principalement du *chlorhydrate de chlorobenzine*, $C^{12}H^{5}Cl, HCl$, corps que les alcalis transforment en *benzine monochlorée*, $C^{12}H^{5}Cl$. Il ajoutait que cette benzine chlorée brute, traitée par la potasse alcoolique, donne du phénol, suivant l'équation

$$C^{12}H^{5}Cl + KO, HO = C^{12}H^{6}O^{2} + KCl.$$

M. Riche fit dès lors remarquer (2) que cette réaction tendait à différencier le chlorure de phényle et la benzine monochlorée; et, peu après, M. Fittig (3), répétant la même expérience avec de la benzine monochlorée préparée par la méthode de M. Müller, trouva ce corps inattaquable par la potasse alcoolique, conclusion opposée à celle de M. Church.

Enfin, tout récemment, M. Kekulé (4) a donné une théorie de la constitution des substances aromatiques, et par conséquent de la benzine. Cette théorie est basée sur l'hypothèse de l'atomicité des éléments, et particulièrement sur

(1) *Journal of the Chemical Society*, 2e série, t. I, p. 76; et *Bulletin de la Société Chimique* (1863), p. 460.

(2) *Bulletin de la Société Chimique* (1863), p. 501.

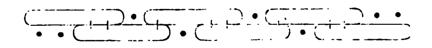
(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIII, p. 49.

(4) *Bulletin de la Société Chimique* (nouvelle série), t. III, p. 98 (1865).

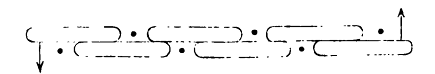
la tétratomicité du carbone. Depuis sa publication, elle a joué dans la science un rôle important. Comme j'aurai occasion de la discuter, il est utile que je rappelle ici les principes sur lesquels elle repose.

M. Kekulé avait imaginé antérieurement une explication de la constitution des substances de la *série grasse*. Il admettait que les atomes de carbone tétratomiques, en se combinant entre eux, se réunissent de manière qu'une des quatre affinités de chaque atome se sature toujours par une affinité de l'atome voisin, et rendait compte ainsi de l'homologie dans cette série. Poussant plus loin le développement des conséquences de son hypothèse primitive, il examina ensuite les cas de combinaison du carbone imaginables sans sortir de cette hypothèse, et vit que l'on peut admettre que plusieurs atomes de carbone se réunissent en se combinant par *deux* affinités contre *deux*, ou encore qu'ils se combinent alternativement par une ou par deux affinités. C'est sur cette dernière conséquence qu'est basée sa théorie de la constitution des substances aromatiques « ou, au moins, du noyau qui leur est commun à toutes ».

Six atomes de carbone, en se combinant de cette manière, peuvent, en effet, former un groupe qui, considéré comme une *chaîne ouverte*, aura encore huit affinités non saturées :

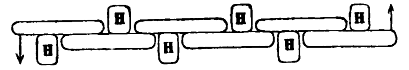


Et si les deux atomes qui terminent cette chaîne se combinent entre eux, on aura une *chaîne fermée*, possédant encore six affinités non saturées :



Pour M. Kekulé, les substances aromatiques dérivent de

cette chaîne fermée; leur noyau commun est, en formule atomique, $G^6 A^6$, A étant monoatomique. Chacune de ces affinités peut être saturée par des groupements plus ou moins complexes qui forment des *chaînes latérales*, ou simplement par de l'hydrogène; dans ce dernier cas, on a la benzine :



Il résulte de là, pour en venir au sujet même de mon travail, que, les six atomes d'hydrogène jouant dans la benzine un rôle identique, il ne peut exister qu'une benzine monochlorée et, par contre, qu'une seule benzine quintichlorée; au contraire, il peut exister plusieurs modifications des autres benzines chlorées, probablement trois, dit M. Kekulé.

Tels sont les faits dont j'ai pu avoir connaissance lorsque j'ai commencé mon travail et que j'en ai annoncé les premiers résultats (1). J'ignorais l'existence des deux Notes publiées peu de temps auparavant en Allemagne par M. H. Müller, et relatives à deux composés obtenus par lui dans les recherches citées plus haut.

Dans la première (2), il est question du produit que fournit la réaction du perchlorure d'antimoine sur la benzine. Ce produit n'est autre chose que la *benzine perchlorée*, $C^{12}Cl^6$.

La seconde (3) a pour sujet des cristaux magnifiques dont la formation avait été remarquée dans l'action du chlorure d'iode sur la benzine. Ces cristaux, pris antérieurement pour un produit de chloruration avancée, étaient de la *benzine bichlorée*, $C^{12}H^4Cl^2$.

Dans le compte rendu que je viens de faire, je me suis

(1) *Bulletin de la Société Chimique* (nouvelle série) (1865), t. IV, p. 82 et 241.

(2) *Zeitschrift für Chemie und Pharmacie* (1864), p. 40.

(3) *Zeitschrift für Chemie und Pharmacie* (1864), p. 65.

borné absolument à rapporter les faits, à établir aussi exactement que possible l'état de la question au moment où j'ai entrepris son étude, en réservant toute observation pour la faire à un moment plus favorable, et à propos de mes propres expériences.

Quant aux travaux qui ont été publiés en Allemagne depuis mes premières publications, j'en rendrai compte en parlant de chacune des substances auxquelles ils se rapportent.

II. — *Isomérie dans les composés chloro-substitués de la benzine.*

Des théories fort ingénieuses sur la nature de la combinaison et la constitution moléculaire des composés chimiques ont été émises dans ces dernières années. Quelques chimistes, se fondant sur un certain nombre des conséquences de ces théories, ont cru pouvoir prévoir et déterminer d'une manière absolue, et par la seule conception *à priori* des propriétés du carbone, le nombre et la nature des divers cas d'isomérie que peuvent engendrer les réactions. L'expérience a montré bien des fois déjà qu'on ne peut admettre une semblable prétention, laquelle d'ailleurs est basée sur de pures hypothèses dont l'élégance ne saurait faire oublier la gratuité. S'il en était besoin, on trouverait dans les faits que j'exposerai plus loin un argument puissant en faveur de l'opinion que j'exprime ici.

Dans l'étude dont je vais rendre compte, laissant donc de côté toute idée préconçue de ce genre, j'ai cherché simplement quels sont les corps différents les uns des autres que peut fournir la substitution du chlore à l'hydrogène dans la benzine, en me guidant dans cette recherche, non par des vues *à priori* fondées sur les arrangements hypothétiques des formules, mais par la variation des diverses conditions qui président à la formation des composés chimiques. Employant ensuite des méthodes variées, suscep-

tibles de réaliser ces diverses conditions, j'ai essayé de produire les composés dont l'existence avait pu être ainsi imaginée. Enfin, après avoir préparé plusieurs corps de même composition centésimale par ces méthodes, j'ai demandé à l'expérience quels sont ceux qui présentent entre eux des relations d'isomérie, quels sont ceux, au contraire, qui doivent être considérés comme identiques. Il m'a été possible alors d'établir quelques relations entre les séries de corps isomères et les méthodes générales employées à les former.

Voyons donc quelles sont les isoméries qui peuvent être imaginées, en nous plaçant au point de vue que nous venons d'indiquer.

Quelle que soit leur constitution, les composés chlorosubstitués de la benzine répondront toujours à l'une des formules suivantes :

$$C^{12}H^5Cl,$$
$$C^{12}H^4Cl^2,$$
$$C^{12}H^3Cl^3,$$
$$C^{12}H^2Cl^4,$$
$$C^{12}H\,Cl^5,$$
$$C^{12}Cl^6.$$

Ces formules représentent tous les degrés possibles de substitution.

Cependant il est facile de concevoir *à priori* une distinction entre les corps dont la composition en équivalents est exprimée par une quelconque d'entre elles.

Pour préciser les idées, il est nécessaire d'entrer dans les hypothèses.

On sait que la benzine offre jusqu'à un certain point le caractère de composé saturé, incapable d'addition directe dans la plupart de ses réactions fondamentales. Si l'on excepte, pour le moment, le chlorure de Mitscherlich, la benzine se comporte *en général* comme le gaz des marais et les carbures homologues $C^{2n}H^{2n+2}$. Elle ne s'unit par des

réactions simples, ni à l'hydrogène, ni aux hydracides, ni aux éléments de l'eau, comme le font, au contraire, le gaz oléfiant et l'acétylène. Le caractère de composé saturé étant ainsi défini, nous pourrons admettre qu'il se conserve dans une première série de dérivés chlorés de la benzine : ces dérivés offriront donc ce que l'on peut appeler *le même arrangement moléculaire* que la benzine. Tels semblent être les dérivés chlorés obtenus pas substitution directe en faisant agir le chlore sur la benzine en présence de l'iode. La ressemblance de leurs propriétés chimiques se traduit dans les propriétés physiques, car celles-ci éprouvent une variation régulière en passant d'un terme à l'autre, comme nous l'établirons dans le dernier Chapitre.

Ce n'est pas tout : dans cette première série, nous pouvons concevoir plusieurs corps isomériques correspondant à chaque formule. Supposons, en effet, que le rôle des 6 équivalents d'hydrogène réunis au carbone pour former la benzine $C^{12}H^6$ ne soit pas identique, on obtiendra des composés distincts suivant que la substitution chlorée portera sur l'un ou sur l'autre de ces équivalents. Si ces 6 équivalents jouaient tous un rôle différent, il pourrait exister six benzines monochlorées isomériques :

	1	2	3	4	5	6
C^{12}	H	H	H	H	H	H
C^{12}	Cl	H	H	H	H	H
C^{12}	H	Cl	H	H	H	H
C^{12}	H	H	Cl	H	H	H
C^{12}	H	H	H	Cl	H	H
C^{12}	H	H	H	H	Cl	H
C^{12}	H	H	H	H	H	Cl

Chacune des benzines monochlorées engendrerait ainsi à son tour cinq benzines bichlorées isomériques, ce qui ferait, en déduisant les identités, $\frac{6 \times 5}{1.2}$ benzines bichlorées.

Chacune des benzines bichlorées engendrerait quatre benzines trichlorées, en tout $\frac{6 \times 5 \times 4}{1.2.3}$ benzines trichlorées; et ainsi de suite jusqu'à la benzine sexchlorée, terme unique et commun à toute la série.

Si cette distinction absolue entre les 6 équivalents d'hydrogène de la benzine paraît difficile à admettre, il est plus facile d'imaginer des hypothèses vraisemblables qui établiraient une différence réelle entre certains équivalents.

Prenons, par exemple, comme point de départ, l'expérience de M. Berthelot sur la formation de la benzine par la condensation polymérique de l'acétylène :

$$3C^4H^2 = C^{12}H^6.$$

Si l'on admet que les 3 molécules d'acétylène condensées en une seule jouent chacun un rôle différent,

$$C^4H^2[C^4H^2(C^4H^2)],$$

on conçoit la possibilité de substituer du chlore à l'hydrogène dans l'une quelconque de ces 3 molécules d'acétylène ; il en résulterait trois benzines monochlorées :

$$C^4HCl[C^4H^2(C^4H^2)],$$
$$C^4H^2[C^4HCl(C^4H^2)],$$
$$C^4H^2[C^4H^2(C^4HCl)].$$

La substitution d'un deuxième équivalent de chlore engendrerait avec chacune de ces trois benzines monochlorées trois benzines bichlorées, etc.

Le même exemple peut d'ailleurs être simplifié encore : on peut admettre, au contraire, de l'hypothèse précédente, que, dans la benzine, les 3 molécules d'acétylène jouent le même rôle :

$$C^4H^2, C^4H^2, C^4H^2.$$

On voit immédiatement qu'il ne peut exister dans ce cas qu'une seule benzine monochlorée, une seule benzine

quintichlorée et deux benzines bichlorées, trichlorées et quadrichlorées. Ce résultat hypothétique se rapproche plus que les autres de celui auquel conduit la théorie de M. Kekulé. Il s'en écarte cependant encore très-notablement, puisque M. Kekulé admet la formation de trois benzines bichlorées, trichlorées et quadrichlorées.

Il serait facile d'imaginer encore des hypothèses autres que les précédentes; mais il nous suffira d'avoir montré comment, sans sortir du type moléculaire de la benzine, on peut concevoir la possibilité d'une multitude d'isomères distincts.

Mais ce n'est pas tout, ce groupe d'isomères n'est pas le seul qui doit exister. Il est possible, en effet, de concevoir plusieurs séries d'autres isomères, réalisables par l'expérience, et dans lesquels le groupement moléculaire de la benzine ne subsiste plus au même titre que dans les précédents.

Il suffit pour cela de se rappeler que, jusqu'ici, nous avons envisagé la benzine comme un corps saturé. Or, en réalité, elle ne l'est pas absolument. Sa saturation absolue exige $4H^2$, comme l'ont prouvé les expériences de M. Berthelot. D'après cela, elle peut engendrer par addition quatre chlorures :

$$C^{12}H^6, Cl^2,$$
$$C^{12}H^6, Cl^4,$$
$$C^{12}H^6, Cl^6,$$
$$C^{12}H^6, Cl^8.$$

Chacun de ces chlorures constitue un type nouveau, origine de toute une série de dérivés chlorés.

Prenons pour exemple la première de ces séries, celle de $C^{12}H^6Cl^2$. Sans doute les corps qui en font partie ne sont pas des dérivés de la benzine, ils dérivent de $C^{12}H^6Cl^2$; mais ces corps traités par la potasse perdent de l'acide chlorhydrique, et donnent des composés qui ont la

composition des benzines chlorées :

$$C^{12}H^6,Cl^2 + KO,HO = C^{12}H^5Cl + KCl + H^2O^2,$$
$$C^{12}H^5Cl,Cl^2 + KO,HO = C^{12}H^4Cl^2 + KCl + H^2O^2,$$
....

Or chacun des chlorures primitifs dérivant du même type que $C^{12}H^6Cl^2$, composé incomplet, capable de fixer Cl^2, par exemple, les corps qui résultent de leurs dédoublements peuvent être distincts de ceux dont nous avons parlé tout à l'heure, des benzines chlorées véritables.

Ce n'est pas là une hypothèse gratuite. On observe, en effet, pour d'autres corps des isoméries qui ont exactement la même origine. Ainsi en enlevant à l'éthylène 2 équivalents d'hydrogène, on obtient l'acétylène :

$$C^4H^4 - H^2 = C^4H^2.$$

Or les composés $C^4H^2Cl^2$ et $C^4H^2Br^2$, dérivés de C^4H^4 par substitution, sont distincts des corps de même composition que fournit l'addition du chlore et du brome à l'acétylène.

On peut donc admettre comme possible l'existence d'une nouvelle série de corps incomplets dérivés du type $C^{12}H^6Cl^2$. Ces corps présenteront avec les benzines chlorées véritables ce genre d'isomérie que M. Berthelot a appelé *kénomérie*.

Des séries analogues peuvent être imaginées de même avec $C^{12}H^6,Cl^4$; $C^{12}H^6,Cl^6$ et $C^{12}H^6,Cl^8$. Or ces kénoméries ne sont pas, je le répète, des hypothèses vagues; on verra plus loin que leur possibilité est précisément confirmée par mes expériences (*voir* Chapitre III). Elles constituent donc un deuxième groupe d'isomères.

Un troisième groupe pourrait résulter de la substitution des éléments de l'acide chlorhydrique à ceux de l'eau dans le phénol et dans ses dérivés chlorés :

$$C^{12}H^6O^2 + HCl - H^2O^2 = C^{12}H^5Cl,$$
$$C^{12}H^5ClO^2 + HCl - H^2O^2 = C^{12}H^4Cl^2,$$
....

A priori cette isomérie est possible. On verra plus loin que je l'ai examinée dans plusieurs cas et que j'ai trouvé les produits qu'elle fournit identiques avec certains composés du premier groupe.

Enfin, mes expériences m'ont fait connaître un quatrième groupe d'isomères, dont j'ai pu concevoir ensuite la formation. Les corps qui en font partie diffèrent des autres par une sorte particulière d'isomérie, une *isomérie physico-chimique* : ce sont les corps précédents modifiés par diverses actions physiques, la trempe, par exemple. Ces corps prennent une constitution moléculaire particulière, et peuvent dans certaines conditions se modifier de nouveau en sens contraire, et revenir au système moléculaire primitif. Mais cet ordre d'isoméries est très-différent de ceux qui précèdent, et comme son étude nécessite quelques développements, j'y reviendrai plus loin. Je me bornerai donc ici à le signaler.

En résumé, presque toutes les sortes d'isoméries peuvent être applicables aux corps qui nous occupent. Il en résulte que leur étude présente des complications extrêmes, des difficultés nombreuses et souvent invincibles jusqu'ici. On conçoit bien, comme je l'ai dit, que la grande majorité des cas possibles s'annule, que les corps isomères qu'ils devaient produire se trouvent être identiques avec d'autres, soit qu'une transformation moléculaire se soit produite au moment de leur formation, soit que des actions différentes aient conduit à des équilibres identiques. Il n'en est pas moins vrai que, l'observation pouvant seule renseigner sur ce point, il est indispensable de choisir des méthodes d'expérimentation aussi simples et aussi régulières que possible, si on ne veut perdre de vue la suite des transformations que l'on a opérées. Ce point m'a paru d'une importance capitale. Il m'a semblé que si, antérieurement, dans des travaux du même ordre, on n'était arrivé à observer que peu de relations entre les propriétés physiques des

dérivés chlorés ou bromés d'un même carbure, si on n'avait pas toujours pu apercevoir nettement quels sont les changements successifs qu'une substitution de plus en plus avancée fait éprouver à ces propriétés, cela pouvait tenir surtout à ce que les corps que l'on avait comparés, ayant été obtenus par des réactions différentes ou compliquées, appartenaient à des séries isomériques différentes. De telle manière que les relations existant entre ces corps, n'étant pour ainsi dire que la résultante complexe d'un certain nombre de variations plus simples, ne pouvaient être facilement reconnues. Autrement dit, si l'on veut obtenir des corps comparables entre eux, appartenant à une même série d'isomères, on doit employer pour les préparer un système de réactions identiques pour tous et exécuté exactement dans les mêmes conditions. Sans cela, on s'exposerait à comparer un composé appartenant à un genre de substitution, avec un second résultant d'un autre genre de substitution.

J'ai été conduit ainsi à chercher à produire les corps que je désirais comparer par une seule et même réaction, choisie parmi les plus simples. Non pas que ces mêmes corps ne puissent être formés dans d'autres conditions, souvent même plus faciles à réaliser, mais parce qu'il m'a paru presque impossible d'arriver autrement à un résultat certain.

III. — *Méthodes de préparation.*

Ceci établi, il devient naturel d'examiner les procédés de substitution connus et de rechercher quels sont les corps auxquels ils peuvent donner naissance.

Nous allons passer en revue ces divers procédés en commençant par les plus anciennement connus.

A la température ordinaire, l'action directe du chlore gazeux sur la benzine est presque nulle à l'obscurité.

Il n'en est plus de même lorsque le mélange de gaz et de

vapeur de carbure est exposé à l'action directe des rayons solaires. Mitscherlich a montré que, dans ces conditions, une réaction énergique se produit (p. 188). Elle donne naissance à un composé d'addition, $C^{12}H^{6}Cl^{6}$, lequel, traité par la potasse alcoolique, se dédouble en benzine trichlorée et en acide chlorhydrique :

$$C^{12}H^{6}Cl^{6} = C^{12}H^{3}Cl^{3} + 3HCl.$$

Cette méthode ne permet donc de préparer la benzine trichlorée que par deux réactions successives. *A priori*, il semble que, comme toutes celles qui sont basées sur la production des chlorures de benzine, elle ne doit engendrer que des isomères du deuxième groupe : on verra qu'il n'en est pas toujours ainsi et qu'il est des cas où l'isomérie disparaît. L'action du chlore au soleil ne donne d'ailleurs qu'un seul composé d'addition en quantité notable.

L'action du chlore sur la benzine à une température élevée avait été essayée par M. H. Müller. Nous avons fait depuis, M. Berthelot et moi, quelques expériences sur le même sujet. En faisant passer, à l'obscurité et sous la pression ordinaire, un courant de chlore mélangé de vapeurs de benzine dans un serpentin de verre plongé dans un bain d'huile chauffé à diverses températures comprises entre 200 et 300 degrés, nous n'avons pas observé de réaction très-marquée. Après avoir prolongé l'expérience pendant plusieurs heures, nous n'avons obtenu qu'une quantité de produit trop faible pour permettre d'en faire une étude suivie. Ce produit était composé, au moins pour la plus grande partie, de chlorures de benzine divers. Toutefois, plusieurs observations que nous avons faites donnent à penser que l'on pourra, en variant quelques conditions, arriver à un résultat plus favorable.

La méthode qui a été indiquée par M. Church (p. 191) et qui consiste à faire agir sur la benzine le chlore naissant

que produit un mélange de bichromate de potasse et d'acide chlorhydrique, donne également des produits d'addition. J'ai repris son étude, et elle m'a fourni, dans certaines conditions faciles à réaliser, les chlorures de benzine en quantité très-notable. C'est, de toutes les méthodes de chloruration, celle qui m'a paru la plus pratique.

Gerhardt et Laurent, en faisant agir le perchlorure de phosphore sur le phénol, ont obtenu (p. 189) un corps qu'on a appelé *chlorure de phényle*, et qui a la même composition que la benzine monochlorée. On peut considérer cette réaction comme susceptible de généralisation : en faisant agir le perchlorure de phosphore sur les phénols chlorés, on pourrait préparer, à ce qu'il semble, des dérivés chlorés du chlorure de phényle. Telle est au moins l'induction que l'on pourrait tirer d'une expérience que les mêmes auteurs ont faite sur l'acide binitrophénique. D'ailleurs cette induction a été confirmée récemment par les travaux de MM. Körner et Mayer, sur l'acide phénique bromé et ses dérivés (1).

Il est à observer cependant que la réaction qui précède est difficile à réaliser, elle ne donne qu'un rendement presque insignifiant pour le chlorure de phényle lui-même.

La substitution directe s'opère fort bien, au contraire, à l'aide des méthodes de substitution du chlore que M. Müller a fait connaître (p. 190).

L'une, l'action directe du perchlorure d'antimoine, a peut-être l'inconvénient d'être trop énergique, brutale en quelque sorte, et de pousser rapidement la substitution à ses dernières limites. On peut encore lui reprocher, quoique ce ne soit là qu'un point secondaire, les dangers qui s'attachent à l'emploi prolongé d'une substance aussi toxique que le perchlorure d'antimoine. Elle est cependant ap-

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie* (nouvelle série), t. LXI, p. 197 et 219 (1866).

plicable dans beaucoup d'occasions, et on verra que j'en ai fait usage plusieurs fois. Sa rapidité d'action est même précieuse quand il s'agit de transformer un carbure d'hydrogène en chlorure de carbone.

D'ailleurs, j'ai pu régulariser ce mode opératoire, et m'en servir pour préparer une série complète de composés chloro-substitués de la benzine. Il suffit d'ajouter à la benzine du protochlorure d'antimoine sec, de chauffer pour déterminer la solution, et d'y faire passer ensuite un courant de chlore. La substitution se produit ainsi peu à peu, quand on maintient la masse à une température convenable; après un certain temps, le mélange, qui n'a cessé de dégager des vapeurs d'acide chlorhydrique, renferme des composés chloro-substitués. Cette méthode fournit des corps identiques avec ceux que donne le second procédé de M. Müller. Or ce dernier est d'une application plus facile; je ne parlerai donc pas plus longuement de l'action du perchlorure d'antimoine. J'ajouterai seulement qu'après avoir enlevé le sel d'antimoine par des lavages à l'acide chlorhydrique, on peut effectuer la séparation des composés chlorés obtenus, en suivant la marche que je décrirai tout à l'heure.

La seconde méthode de M. H. Müller consiste, comme je l'ai indiqué déjà, à faire agir le chlorure d'iode sur les corps dans lesquels on veut opérer la substitution; elle est aussi simple que générale, et constitue un mode opératoire extrêmement pratique. La substitution ne se produit que graduellement, et le corps passe successivement par tous les états de chloruration possibles. Cette méthode est directe et produit la substitution par une seule réaction. C'est celle dont j'ai fait usage en premier lieu, pour préparer une série complète des dérivés chlorés, série dont l'étude constitue l'objet principal du présent Mémoire. Je l'ai choisie parce qu'elle peut être appliquée d'un bout à l'autre de la série avec une égale facilité.

Je vais la décrire avec quelques détails.

Lorsqu'on dissout dans de la benzine du protòchlorure d'iode et qu'on chauffe légèrement le mélange, une réaction assez énergique se produit. De l'acide chlorhydrique se dégage et de l'iode est mis en liberté; ce dernier colore en violet la masse liquide; en même temps, une portion de la benzine se trouve transformée en benzine chlorée :

$$C^{12}H^6 + 2ClI = C^{12}H^5Cl + HCl + 2I.$$

Quand la réaction est terminée, tout l'iode employé à l'état de chlorure est régénéré; il ne s'en est combiné avec la benzine que des quantités presque impondérables. De telle sorte que si l'on agite le produit de la réaction avec une solution alcaline ou une solution d'acide sulfureux, la matière organique ne renferme plus ensuite que des traces d'iode extrêmement faibles.

Mais si, à mesure que cette réaction se produit, on fait arriver dans le mélange une certaine quantité de chlore, du chlorure d'iode se produit de nouveau et réagit comme précédemment. De telle manière que si l'on maintient un courant de chlore, la réaction devient continue.

Telle est la réaction. Voyons maintenant les conditions dans lesquelles je l'ai appliquée.

L'appareil dont je me sers se compose d'une cornue tubulée au fond de laquelle un tube, traversant le bouchon de la tubulure, vient amener un courant de chlore sec produit par un générateur de grandes dimensions. Cette cornue renferme de la benzine additionnée d'une petite quantité d'iode. Son col est en communication avec un réfrigérant de Liebig disposé de manière à condenser les vapeurs de benzine qu'entraîne l'acide chlorhydrique produit par la réaction, et à ramener dans la cornue le liquide provenant de cette condensation. L'extrémité du tube du réfrigérant est reliée à un appareil propre à dissoudre dans l'eau l'acide chlorhydrique. Dans le but de pouvoir faire

marcher l'opération presque sans surveillance, cette dissolution doit être effectuée sans qu'on ait à craindre une absorption : à cet effet, l'acide chlorhydrique gazeux arrive par un tube court à la partie supérieure d'un premier flacon ; il s'échappe ensuite par un second tube dont l'ouverture se trouve vers le fond du même flacon et qui l'amène à la surface de l'eau d'un second flacon. Si le dégagement d'acide chlorhydrique vient à se ralentir, et si, par suite, une absorption a lieu, elle détermine simplement l'introduction d'une certaine quantité d'eau dans le flacon vide, sans que cette eau puisse pénétrer plus loin dans l'appareil. Et, lorsque le courant gazeux se rétablit, cette même eau, après s'être saturée d'acide chlorhydrique, se trouve bientôt expulsée et ramenée dans le second flacon. Quand d'ailleurs l'appareil où se forme et se dessèche le chlore est muni de tubes de sûreté, on peut, avec une semblable disposition, faire fonctionner l'appareil sans interruption et sans surveillance, même pendant la nuit. Ce point n'est pas sans intérêt, eu égard au volume énorme de chlore gazeux qu'il faut faire passer dans la benzine pour obtenir une quantité notable de produit.

Quand le fonctionnement de l'appareil est régulier, l'absorption du chlore est complète, et le gaz qui s'échappe de la cornue est de l'acide chlorhydrique dépourvu de chlore et entièrement absorbable par l'eau. L'opération peut donc se faire sans inconvénient dans l'intérieur du laboratoire.

A froid, le chlorure d'iode ne réagit que très-lentement sur la benzine. Il est donc utile de disposer la cornue au-dessus d'un bec de gaz et de chauffer pendant les premiers moments de l'opération. Au bout d'un certain temps, lorsque la substitution se produit, le chauffage devient inutile, la température de la masse s'élevant rapidement par le fait même de la réaction chimique.

Si dans une même masse de benzine additionnée d'iode

on fait passer un courant continu de chlore, on observe les phénomènes suivants.

Tant que la quantité de chlore que l'on a fait agir n'est pas de beaucoup supérieure à celle qui correspond à la transformation de la plus grande partie de la benzine employée en *benzine monochlorée*, la masse reste liquide en se refroidissant; mais l'action étant poussée au delà, on voit le col de la cornue se garnir de cristaux qui apparaissent également dans le liquide quand on laisse celui-ci se refroidir, et qui peuvent, lorsqu'on arrête le courant de chlore au moment convenable, être assez abondants pour que le tout se prenne en masse. Ces cristaux sont de la *benzine bichlorée*.

Continue-t-on à faire passer le gaz après avoir liquéfié la masse par la chaleur, on constate après chaque refroidissement du liquide que la quantité de ces cristaux, après avoir été *maximum*, diminue peu à peu, tellement qu'au bout d'un certain temps le produit cesse de se solidifier par le refroidissement. Ce point correspond à la présence dans le mélange d'une forte proportion de *benzine trichlorée*.

Le chlore agissant toujours, la masse redevient solidifiable par le refroidissement, et bientôt elle ne peut être maintenue liquide que par l'action d'une température élevée; la *benzine quadrichlorée*, peu fusible, domine dans le mélange.

Si on prolonge encore l'action du chlore, le produit reste toujours solidifiable par le refroidissement, mais son point de fusion s'abaisse d'une façon très-marquée : il renferme une quantité de *benzine quintichlorée* de plus en plus grande, jusqu'à ce qu'enfin ce corps lui-même se soit transformé en *benzine perchlorée*, qui ne fond qu'à une température très-élevée.

Ce dernier changement est pénible à réaliser complétement, le chlorure d'iode et l'iode se volatilisant en abon-

dance à une température voisine de celle de la fusion de la masse.

Les modifications que l'on observe ainsi dans l'état physique du produit, à mesure que la substitution est poussée de plus en plus loin, méritent d'être remarquées dès maintenant, non pas seulement à cause de leur singularité, mais surtout parce qu'elles permettent de séparer les uns des autres les différents corps que je viens de nommer.

Est-il besoin d'ajouter que ces phases diverses ne correspondent pas à des transformations totales d'un produit en un autre de chloruration plus avancée, et qu'elles indiquent seulement la prédominance de l'un d'eux dans le mélange? Tous les produits se forment simultanément. Au premier instant de l'expérience, la benzine seule entre en réaction, puis la benzine monochlorée s'attaque elle-même en petite proportion, en donnant de la benzine bichlorée, qui bientôt fournit de la benzine trichlorée, etc. Mais tant que la benzine domine dans la masse, le produit qui se forme en plus grande abondance est la benzine monochlorée. Ce point dépassé, c'est la benzine bichlorée qui se produit en plus grande quantité, et ainsi de suite. De telle sorte que si tous les dérivés chlorés se forment simultanément, il en est toujours un qui prédomine dans le mélange.

Le produit brut renferme aussi, mais en fort petite quantité, comme je l'ai dit, des produits iodés. Leur altérabilité à la lumière suffit cependant pour déceler leur présence. Décolore-t-on, en effet, la masse primitive par la potasse ou l'acide sulfureux, et l'expose-t-on, après l'avoir lavée à l'eau et séchée, à l'action de la lumière solaire, elle ne tarde pas à prendre une teinte violette caractéristique et à se charger d'une petite proportion d'iode libre. Cette altération des produits iodés par la lumière peut être utilisée pour les détruire et les séparer des produits chlorés. Il suffit d'ajouter à la masse quelques fragments de potasse humectée d'eau, et de l'exposer pendant longtemps au so-

leil, pour que les composés iodés, se détruisant peu à peu, cèdent leur iode à la potasse, et disparaissent complétement du produit. Ce point atteint, celui-ci a perdu la propriété de se colorer à la lumière.

Le même résultat peut être obtenu plus rapidement par l'action d'une température élevée. En effet, les composés iodés se détruisent promptement quand on les chauffe. Aussi peut-on s'en débarrasser facilement en ajoutant au produit, lorsqu'on le distille pour effectuer les séparations, des fragments de potasse humides qui absorbent l'iode à mesure que celui-ci devient libre.

J'indiquerai, en faisant l'histoire de chacun des composés obtenus, la marche que j'ai suivie pour le produire en grande quantité et le séparer des composés qui se forment en même temps que lui.

Actuellement, je ferai remarquer qu'une condition importante pour arriver à la séparation d'un mélange aussi complexe est la pureté de la benzine employée. Dans toutes mes expériences, je ne me suis servi que de benzine cristallisable aussi pure que possible. Pendant les premiers temps de mes recherches, celle que j'ai pu me procurer venait d'Angleterre; elle était assez pure, mais d'un prix fort élevé. Cette dernière circonstance était d'autant plus défavorable que je voulais opérer sur des quantités considérables de matière. J'ai employé ensuite la benzine cristallisable que M. Coupier livre aujourd'hui aux chimistes à un prix très-convenable.

La purification de ces benzines commerciales est d'ailleurs facile. Il suffit de les refroidir dans l'eau glacée et de leur ajouter un petit fragment de benzine cristallisée. La solidification se produit alors lentement. En décantant les dernières portions de liquide qui restent à cristalliser à la fin de l'opération, on enlève une grande partie de produits étrangers. La masse solide, égouttée et fondue de nouveau,

puis traitée plusieurs fois de la même manière, donne un produit aussi pur que possible.

Pendant le cours des purifications de la benzine destinée à mes expériences, j'ai pu préparer plusieurs fois ce carbure d'hydrogène très-bien cristallisé.

Voici comment on peut obtenir une cristallisation nette de benzine. On plonge le vase dans lequel se trouve le carbure cristallisable du commerce dans l'eau maintenue sensiblement à zéro par des morceaux de glace. La température du liquide étant en équilibre avec celle du bain, on y projette quelques fragments de benzine cristallisée et on laisse le tout dans un repos absolu pendant un temps suffisant. On prend soin seulement de maintenir constante la température du bain en ajoutant de temps en temps de la glace. Les cristaux de benzine se forment très-lentement à cette température voisine de leur point de fusion; après vingt-quatre heures, ils ont acquis un développement parfois considérable, quand l'opération a été faite dans de bonnes conditions.

La production de ces cristaux se fait mieux encore par refroidissement spontané quand la température de l'air est voisine de zéro, le refroidissement se produisant ainsi plus lentement. A une température plus basse, la cristallisation se fait trop rapidement, elle est confuse.

Les cristaux de benzine sont des octaèdres irréguliers qui me paraissent dériver d'un prisme droit à base rhomboïdale. Ils sont très-nets; leur fusibilité m'a seule empêché d'en faire un examen exact : la température ambiante n'était pas assez basse quand je les ai observés pour qu'il m'ait été possible de les mesurer. Je puis dire cependant que l'une des diagonales de la base est très-développée par rapport à l'autre. Ces cristaux sont limpides. Ils sont parfois très-volumineux; j'en ai eu quelques-uns dont le volume atteignait un centimètre cube. Les plus gros sont en général évidés vers le milieu de leurs faces, et rappellent

par cette particularité les octaèdres réguliers de cuivre oxydulé.

Il me paraît possible que pendant les froids de l'hiver je pourrai déterminer exactement leur forme. Cette détermination me semble tirer un certain intérêt des rapprochements à faire entre la forme cristalline de la benzine et celles de ses dérivés.

Quoi qu'il en soit, une purification aussi absolue de la benzine n'est pas indispensable pour les préparations qui nous occupent. La benzine cristallisable du commerce ne renferme, en effet, que des traces de carbures d'hydrogène étrangers, traces assez faibles pour ne pas entraver la marche du plus grand nombre des purifications.

Toutefois, il est un point que je regardais comme important et que je n'ai pu éclaircir qu'en employant de la benzine aussi pure que possible. On vient de voir par ce qui précède que l'action du chlorure d'iode sur la benzine produit les composés suivants :

Benzine monochlorée..........	$C^{12}H^5Cl$,
» bichlorée............	$C^{12}H^4Cl^2$,
» trichlorée............	$C^{12}H^3Cl^3$,
» quadrichlorée.........	$C^{12}H^2Cl^4$,
» quintichlorée..........	$C^{12}HCl^5$,
» perchlorée............	$C^{12}Cl^6$.

Ces produits constituent une série complète de dérivés chloro-substitués obtenus au moyen d'une réaction unique, la même pour tous. Il était utile de rechercher si ces corps sont les seuls qui soient formés par cette réaction; si, pour quelqu'un d'entre eux, on ne reconnaîtrait pas la production simultanée de plusieurs. Cette possibilité résulte en effet des considérations que j'ai développées précédemment.

Pendant quelque temps même, avant d'avoir réussi à effectuer exactement et complétement les séparations des

corps que je viens de nommer, alors que quelques-unes de ces séparations n'étaient obtenues que par la distillation fractionnée, j'ai été amené, par l'existence de mélanges à points d'ébullition fixes, à croire à cette production simultanée de plusieurs isomères. Il se trouvait que des mélanges constants de corps de chloruration supérieure et inférieure à celle de l'isomère supposé me conduisaient, quand je les analysais, à des chiffres assez satisfaisants. Mais je n'ai pas tardé à reconnaître, dès que j'ai pu pousser jusqu'aux dernières limites la séparation de ces produits, que le mélange ne renferme que des corps correspondant aux formules précédentes et qu'un seul corps représenté par chacune de ces formules.

J'ai répété à plusieurs reprises cette expérience, et toujours j'ai été conduit au même résultat. Celui-ci me paraît donc parfaitement établi. Si j'insiste sur ce point, c'est que j'aurai besoin plus loin, pour certaines considérations relatives à la comparaison des propriétés physiques des corps ainsi obtenus, de m'appuyer sur cette production par une réaction unique d'une seule série de composés.

Je désignerai par la lettre A, pour les distinguer de leurs isomères, les benzines chlorées qui sont produites dans cette réaction.

CHAPITRE II.

BENZINES CHLORÉES A.

I. *Benzine monochlorée.*

Préparation. — Pour préparer ce corps, après avoir fait passer une certaine quantité de chlore dans l'appareil (p. 205), on distille de temps en temps le liquide, afin d'en séparer chaque fois ce qui passe au-dessus de 120 degrés; on soustrait ainsi à l'action ultérieure du réactif la plus grande partie de la benzine monochlorée produite, et on évite sa transformation en produits plus riches

en chlore. Après avoir répété un certain nombre de fois cette opération et réuni les produits, on les lave avec une solution alcaline pour enlever l'iode et le chlorure d'iode, puis avec de l'eau. Le liquide huileux que l'on obtient ainsi est de la benzine monochlorée impure. On sèche ce liquide.

On le soumet à une première distillation fractionnée en séparant de 5 en 5 degrés. Le liquide qui passe au-dessus de 150 degrés est refroidi dans la glace, il abandonne en abondance des cristaux de benzine bichlorée que l'on sépare par filtration. Le point d'ébullition du liquide écoulé s'étant notablement abaissé par suite de cette opération, on fractionne de nouveau et on agit comme précédemment sur les produits les moins volatils. En répétant ces manipulations un certain nombre de fois, on arrive à supprimer les liquides bouillant au-dessus de 140 degrés, à les séparer presque entièrement en un liquide bouillant entre 130 et 140 degrés, et en cristaux de benzine bichlorée que l'on met à part. Quant à ce qui a passé au-dessous de 125 degrés pendant la série des distillations, on le soumet de nouveau à l'action du chlorure d'iode, et on recommence le traitement indiqué.

Après avoir réuni les liquides passant entre 130 et 140 degrés, il suffit d'en faire la distillation fractionnée de 2 en 2 degrés d'abord, puis plusieurs fois, de degré en degré, pour voir la masse presque tout entière passer entre 132°,5 et 133 degrés. Dans une semblable distillation répétée un nombre de fois suffisant, tandis que plus d'un kilogramme de liquide avait passé entre ces limites de température, la réunion de ce qui avait distillé $\frac{1}{2}$ degré au-dessus et $\frac{1}{2}$ degré au-dessous ne pesait pas 150 grammes. Le produit est de la benzine monochlorée très-sensiblement pure; elle ne renferme que des traces de benzine et de benzine bichlorée, tellement faibles, que l'analyse est incapable de les déceler, mais qui lui donnent la propriété de louchir faiblement

lorsqu'on la refroidit vers — 30 degrés. A cette température, les traces de benzine et de benzine bichlorée qu'elle contient se solidifient et donnent de petits cristaux qui flottent dans le liquide.

J'ai pu pousser plus loin la purification de la benzine monochlorée ainsi obtenue.

J'ai disposé sur un flacon un entonnoir garni d'un filtre et j'ai introduit le tout dans un vase cylindrique, plongé lui-même dans un autre de même forme et de plus grande dimension. L'espace situé entre les deux vases était rempli par un mélange réfrigérant. Le vase intérieur étant muni d'une plaque de verre rodée destinée à empêcher la vapeur d'eau de venir se condenser sur le filtre, et ce dernier ayant pris sensiblement la température de l'enceinte dans laquelle il est placé, j'ai versé dans l'entonnoir la benzine monochlorée préalablement refroidie à — 35 degrés. La filtration terminée, j'ai séparé immédiatement le liquide limpide: les particules solides qui le troublaient étaient restées sur le filtre.

Ce liquide est presque absolument pur; mais on conçoit que son mode de préparation empêche qu'on puisse s'en procurer de grandes quantités.

Quant au produit très-sensiblement pur dont j'ai parlé d'abord, il est à noter au contraire que la méthode que j'indique pour sa préparation permet de l'obtenir facilement par grandes quantités. Cette méthode, qui est applicable à beaucoup de cas, conduit rapidement à un résultat qu'on ne pourrait obtenir que lentement avec la distillation fractionnée seule. En séparant sous forme de cristaux la benzine bichlorée, on détruit certains mélanges à points d'ébullition sensiblement fixes que l'on ne peut que difficilement séparer par la distillation.

La benzine monochlorée pure m'a donné à l'analyse les chiffres suivants, qui se rapportent d'une manière satisfaisante à la formule $C^{12}H^{5}Cl$:

I.	0,3460 de matière ont donné	0,8100 C^2O^4	et	0,1460 H^2O^2
II.	0,2245	» 0,5235	»	0,0954 H^2O^2
III.	0,2530	» 0,3233 AgCl		
IV.	0,2070	» 0,2643 AgCl		

En centièmes :

	$C^{12}H^5Cl$	I.	II.	III.	IV.
C........	64,00	63,85	63,60	»	»
H........	4,44	4,68	4,72	»	»
Cl........	31,56	»	»	31,61	31,59
	100,00				

Propriétés physiques.— La benzine monochlorée est un liquide incolore, très-réfringent, très-fluide. Elle est douée d'une odeur aromatique rappelant un peu celle des amandes amères, très-tenace, et qui produit une céphalalgie assez intense, lorsqu'elle est perçue pendant longtemps.

Elle bout d'une manière constante à 133 degrés sous la pression $0^m,757$, et ne subit en distillant aucune altération.

On peut la refroidir jusque vers — 35 degrés sans qu'elle change d'état; elle se trouble légèrement si elle n'est pas tout à fait pure, mais elle reste liquide. L'abaissement de température que produit un mélange d'acide carbonique solide et d'éther a une action plus efficace : la benzine monochlorée se solidifie et se transforme en une masse cristalline très-dure. J'ai cherché à déterminer la température à laquelle se produit cette solidification et celle à laquelle fond la masse cristalline qui en résulte. Pour cela, ayant introduit une certaine quantité de benzine monochlorée dans un tube de verre mince fermé par un bout, je plongeai dans le liquide le réservoir d'un thermomètre à alcool très-sensible. Le tube étant alors entouré du mélange réfrigérant, la température s'abaissa. Vers — 35 degrés, le liquide devint opalin, comme je l'ai indiqué, sans que pour cela

l'abaissement de température cessât de se produire très-régulièrement. Vers — 55 degrés, la solidification se produisit brusquement, pendant que le thermomètre, changeant de marche, remontait rapidement à — 41 degrés. Bientôt la masse étant entièrement solidifiée, la température recommença à baisser. Le tube étant alors retiré du mélange réfrigérant, la température s'éleva peu à peu. Vers — 39 degrés, la fusion se produisant, le mouvement de la colonne thermométrique se ralentit très-notablement dans le voisinage de ce point. Enfin, dès que la liquéfaction fut terminée, le mouvement ascensionnel reprit plus rapide.

L'expérience fut répétée plusieurs fois, en variant les conditions, et si le phénomène de surfusion se produisit plus marqué dans certains cas que dans d'autres; si, dans certaines circonstances, le liquide ne put être refroidi qu'à un petit nombre de degrés au-dessous de — 40 degrés sans se solidifier, tandis que dans d'autres il put aller jusqu'au delà de — 60 degrés, toujours, au moment de la solidification, le thermomètre remonta jusque vers — 40 degrés. Toujours aussi ce fut dans le voisinage de cette température qu'eut lieu la fusion. Le phénomène de la surfusion, se produisant avec autant de netteté, permet de considérer le chiffre de — 40 degrés comme suffisamment approché, eu égard aux causes d'erreur inhérentes à des déterminations faites à une température aussi basse.

J'ai déterminé la densité de la benzine monochlorée à diverses températures. J'ai été conduit aux valeurs moyennes suivantes :

Densité à $-30^\circ = 1,1647$,
$0^\circ = 1,1293$,
$+10^\circ = 1,1169$,
$+20^\circ = 1,1088$,
$123^\circ = 0,9958$.

Si l'on représente par une ligne la marche que suit la va-

riation de ces densités avec la température, on trouve que cette ligne s'écarte peu de la ligne droite qui réunit les valeurs extrêmes. Si l'on prolonge cette ligne jusque vers le point de fusion d'une part et le point d'ébullition d'autre part, on trouve que dans le premier cas, à — 40 degrés, la densité est voisine de 1,177, et dans le second, à 133 degrés, voisine de 0,980. Enfin, si l'on prend ces valeurs extrêmes pour calculer le coefficient de dilatation moyen de la benzine monochlorée, on obtient pour ce coefficient 0,00116.

Il est évident qu'une détermination de ce genre est peu régulière, pour un très-grand nombre de raisons. Mais je n'ai voulu avoir ainsi que des valeurs approchées, et j'espère montrer plus loin que ces chiffres ne sauraient s'écarter beaucoup de la vérité.

Propriétés chimiques. — La benzine monochlorée est insoluble dans l'eau; elle se dissout au contraire très-bien dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme, le sulfure de carbone et les carbures du pétrole.

Elle brûle avec une flamme fuligineuse dont la partie inférieure est bordée de vert.

Comme tous les dérivés chlorés de la benzine qui font partie de la série dont je m'occupe en ce moment, la benzine monochlorée est un composé d'une grande stabilité, à ce point qu'elle se conduit généralement avec les réactifs comme un carbure d'hydrogène; elle ne s'altère que lentement lorsqu'on la fait passer en vapeurs au travers d'un tube chauffé au rouge.

La potasse alcoolique n'exerce sur elle aucune action, même à chaud. Mélangée à ce réactif dans des tubes scellés, je l'ai chauffée jusqu'à 200 degrés sans pouvoir ensuite trouver une trace sensible de chlorure de potassium dans le liquide : le verre des tubes était profondément attaqué, mais la matière organique était restée intacte.

Ce point mérite quelques explications.

M. Church [1] a, comme je l'ai rapporté, émis cette opinion que la benzine monochlorée est attaquable par la potasse alcoolique en donnant du phénol :

$$C^{12}H^5Cl + KO, HO = KCl + C^{12}H^6O^2.$$

Cette réaction ne se produit pas avec le chlorure de phényle obtenu par l'action du perchlorure de phosphore sur le phénol, ainsi que M. Riche l'a constaté [2]. Cette différence présentait donc un certain intérêt, puisqu'elle tendait à faire considérer la benzine monochlorée et le chlorure de phényle comme deux corps différents. M. Fittig [3] a été conduit ainsi à répéter l'expérience avec la benzine monochlorée préparée par la méthode de M. Müller. Il a vu que, contrairement à ce qu'avait dit M. Church, la benzine monochlorée n'est nullement attaquée par la potasse alcoolique. Mes expériences m'ont conduit au même résultat que MM. Riche et Fittig.

Et cependant, si le fait rapporté par M. Church est inexact tel qu'il l'a interprété, on peut au contraire très-facilement se rendre compte des expériences qui lui ont donné lieu. M. Church fait agir sur la benzine le chlore naissant que produit un mélange de bichromate de potasse et d'acide chlorhydrique. Ainsi que je l'ai constaté par des expériences dont je rendrai compte plus loin, il se produit dans ces conditions, non pas des benzines chlorées, mais des chlorures de benzine :

$$C^{12}H^6Cl^2, \quad C^{12}H^6Cl^4, \quad C^{12}H^6Cl^6 \quad \text{et} \quad C^{12}H^6Cl^8.$$

Et, si les benzines chlorées elles-mêmes ne sont pas attaquables par la potasse alcoolique, les chlorures de benzine sont attaqués au contraire avec une grande facilité. Or la réaction de M. Church a été faite en opérant avec « la ben-

---

(1) *Journal of the Chemical Society*, 2e série, t. I, p. 76 (1863).

(2) *Bulletin de la Société Chimique* (1863), p. 501.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIII, p. 49.

zine chlorée brute », c'est-à-dire avec le mélange brut de chlorures de benzine. Je reviendrai d'ailleurs, je le répète, sur cet ordre de faits.

Chauffée pendant quelque temps avec de l'acide sulfurique monohydraté, la benzine monochlorée se dissout, comme la benzine dans les mêmes conditions. La réaction terminée, la masse est devenue complétement soluble dans l'eau; il ne s'en sépare plus de liquide huileux quand on y ajoute de l'eau. Il s'est formé un acide sulfo-conjugué analogue à l'acide benzinosulfurique que donne la benzine. Cet acide est facile à isoler; il suffit de neutraliser la liqueur par du carbonate de baryte : l'acide sulfurique libre forme du sulfate de baryte insoluble, tandis que l'acide *benzinosulfurique chloré* donne un sel de baryte soluble et cristallisable : $C^{12}H^4ClO, BaO, S^2O^4 + 2HO$. Ce sel de baryte décomposé par une quantité convenable d'acide sulfurique donne l'acide benzinosulfurique chloré libre.

J'avais commencé depuis longtemps l'étude de ces composés, lorsque M. Glutz a publié ([1]) le résultat de ses recherches sur les mêmes corps, qu'il a obtenus au moyen du chlorure de phényle. Les expériences de M. Glutz ont été reprises peu après par M. R. Otto ([2]), qui a employé la benzine monochlorée obtenue par l'action du chlore ou par celle du perchlorure de phosphore sur le sulfobenzide. Comme mes résultats s'accordent avec ceux de MM. Glutz et Otto, comme, d'ailleurs, je démontrerai plus loin que les différences que l'on a signalées entre la benzine monochlorée et le chlorure de phényle, ne sont pas fondées et ne doivent être attribuées qu'à l'impureté des produits employés, je ne crois pas utile de m'arrêter plus longtemps sur ces faits.

L'acide nitrique fumant attaque énergiquement la ben-

([1]) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLIII, p. 184 (1867).
([2]) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLV, p. 326 (1868).

zine monochlorée en donnant naissance, lorsque l'action est ménagée, à deux composés isomères de formule $C^{12}H^4Cl(AzO^4)$. Une action prolongée engendre deux autres composés isomères de formule $C^{12}H^3Cl(AzO^4)^2$. Je décrirai plus loin ces composés nitrés (p. 222 et 226).

Le chlore, dans l'obscurité, n'agit pas sensiblement sur la benzine monochlorée. Il agit au contraire rapidement lorsqu'on fait intervenir l'action directe des rayons solaires. Il se forme ainsi des composés d'addition

$$C^{12}H^5Cl, Cl^2$$
$$C^{12}H^5Cl, Cl^4$$
$$C^{12}H^5Cl, Cl^6$$
$$C^{12}H^5Cl, Cl^8,$$

et, quand le chlore est mis en grand excès, l'addition se complique d'une substitution, par une réaction secondaire (*voir* Chapitre III).

Le potassium et le sodium n'agissent pas sensiblement à froid sur le corps qui nous occupe. A chaud, ils le décomposent en donnant le diphényle de M. Fittig :

$$2C^{12}H^5Cl + 2Na = 2NaCl + C^{24}H^{10}.$$

Le fer, le cuivre, le zinc et l'étain ne le décomposent pas sensiblement, même lorsqu'on élève la température jusqu'à 250 degrés dans des tubes scellés et qu'on maintient cette température pendant vingt-quatre heures.

Lorsqu'on le fait passer en vapeur sur une colonne de cuivre chauffée au rouge, une réaction se produit, et parmi les corps auxquels elle donne naissance, on trouve une grande quantité de diphényle.

Si l'étain n'agit pas sur la benzine monochlorée, il n'en est pas de même de l'alliage d'étain et de sodium. Quand on introduit dans un tube résistant une certaine quantité de composé chloré et des fragments de cet alliage tenus espacés dans le liquide au moyen de grenailles d'étain, qu'on scelle le tube à la lampe et qu'on le chauffe pendant

vingt-quatre heures à 260 degrés, on trouve après l'expérience toute la masse solidifiée. Cette masse étant lavée à l'alcool absolu, la solution filtrée abandonne par l'évaporation une matière blanche et pulvérulente, qui, séchée et traitée par l'acide nitrique, produit un abondant dégagement de vapeurs nitreuses et donne de la nitrobenzine, ainsi qu'un résidu blanc qui n'est autre chose que de l'acide stannique. Ce dernier corps est facile à caractériser: il peut être réduit au chalumeau, et fournit alors un bouton d'étain métallique. Le corps formé dans cette réaction me semble être un composé organo-métallique, le *stanno-phényle*. Toutefois, je n'ai pu encore le préparer dans un état de pureté convenable pour l'analyser. Je reviendrai prochainement sur son étude, en employant soit la benzine monochlorée, soit le composé bromé correspondant.

Le zinc-sodium, dans les mêmes conditions, ne m'a fourni aucune réaction notable. L'amalgame de sodium agit au contraire assez bien. Mais jusqu'ici il ne m'a été possible d'isoler parmi les produits de la réaction que du diphényle.

Lorsqu'on verse lentement de la benzine monochlorée dans de l'acide nitrique fumant, en ayant soin de refroidir exactement le mélange et d'éviter toute élévation de température, une réaction énergique se produit et deux composés nitrés différents prennent naissance. Pour les isoler, on verse la liqueur acide dans un grand excès d'eau qui précipite une matière organique demi-solide. On recueille cette dernière, on la lave, on la fait fondre sous une couche d'eau alcaline, de manière à enlever l'acide nitrique qu'elle renferme encore : on termine en la faisant fondre et en l'agitant avec de l'eau pure. Après refroidissement, on obtient une masse cristalline imbibée d'une certaine quantité de matière huileuse.

On sépare très-bien ces deux substances à l'aide de l'alcool. Il suffit, en effet, de faire dissoudre les deux produits

mélangés dans l'alcool chaud et d'abandonner le tout au refroidissement. Le composé solide, étant presque insoluble dans l'alcool froid, se dépose sous forme de larmes cristallines splendides. C'est une *benzine monochlorée mononitrée*. On peut encore le séparer du composé nitré liquide en soumettant le mélange des deux corps à l'action de la presse : le composé liquide s'écoule, le composé solide reste au contraire sous la presse. On purifie ce dernier par cristallisation dans l'alcool. Le composé liquide est soluble, presque en toutes proportions, dans l'alcool concentré froid ou chaud. Il reste donc en dissolution dans la liqueur alcoolique quand on suit le premier mode de traitement. On le recueille en précipitant cette liqueur par l'eau. Quand on l'a séparé par expression, il tient en dissolution une proportion notable de son isomère que l'on doit séparer par l'alcool. Quel que soit celui des deux modes opératoires que l'on ait employé, le produit liquide que l'on obtient ainsi n'est autre chose qu'une *benzine monochlorée mononitrée* différente de la précédente.

Je désignerai par (α) la benzine monochlorée mononitrée solide, et par (β) son isomère liquide, tout en reconnaissant l'insuffisance d'une semblable nomenclature.

Benzine monochlorée mononitrée (α).

Ce corps a été obtenu pour la première fois par M. Riche ([1]), avec le chlorure de phényle. Il a été étudié récemment par M. Sokoloff ([2]). Je vais le décrire ici d'après mes propres observations; je ferai remarquer plus loin quelles sont les différences qui existent entre les résultats de M. Sokoloff et les miens.

Obtenu comme je l'ai dit tout à l'heure, il peut être purifié avec la plus grande facilité par plusieurs cristalli-

---

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LIII, p. 586.
([2]) *Zeitschrift für Chemie*, (1865) p. 601 et (1866) p. 621.

sations dans l'alcool bouillant. Il donne alors à l'analyse des chiffres qui correspondent parfaitement à la formule $C^{12}H^4Cl(AzO^4)$:

I...	0,3250	de matière ont donné	0,5410	C^2O^4	et 0,0845	H^2O^2
II...	0,2975	»	0,4965	»	0,0735	»
III..	0,4255	»	0,3895	AgCl		
IV..	0,4005	»	0,3642	»		

En centièmes :

	$C^{12}H^4Cl(AzO^4)$.	I.	II.	III.	IV.
C.......	45,71	45,41	45,52	»	»
H......	2,54	2,90	2,75	»	»
Cl......	22,54	»	»	22,65	22,50
Az......	8,89	»	»	»	»
O.......	20,32	»	»	»	»
	100,00				

La benzine monochlorée mononitrée (α) est incolore ou à peine teintée d'une nuance jaune très-faible. Son odeur est agréable, surtout en petite quantité; elle rappelle à la fois celle des amandes amères et celle de la fève tonka. Cette odeur est assez persistante.

Ce corps constitue des lames cristallines magnifiques qui peuvent atteindre 25 ou 30 centimètres de longueur, lorsqu'on opère avec une quantité de matière suffisante. Les cristaux dérivent d'un prisme rhomboïdal de 125°30′ environ; leurs larges faces ne sont autre chose que des modifications sur l'angle aigu du prisme. Toutefois, je n'ai pu encore déterminer exactement leur forme, tous manquant de sommets.

Par des cristallisations lentes dans l'éther, on n'obtient pas de cristaux déterminables : la solubilité du produit étant trop grande, la cristallisation est confuse.

La densité de la benzine monochlorée mononitrée (α) solidifiée après fusion est 1,380 à 22 degrés.

Ce corps fond à 83 degrés, et se solidifie à une tempéra-

ture à peine inférieure quand il est en contact avec des cristaux. Son point d'ébullition est 242 degrés, sous la pression 761 millimètres. Il distille sans altération.

Il est presque absolument insoluble dans l'eau froide. L'eau chaude en dissout une très-faible quantité qui cristallise par le refroidissement. L'alcool froid le dissout à peine; le même véhicule chaud le dissout au contraire en abondance. L'éther, le sulfure de carbone, la benzine le dissolvent facilement. Il en est de même de l'acide nitrique chaud.

L'acide nitrique fumant ne l'attaque pas, même à l'ébullition. Un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique le transforme immédiatement en *benzine monochlorée binitrée* (α).

L'acide sulfurique concentré le dissout facilement, surtout à chaud. A une température élevée, le mélange qui ne s'était d'abord coloré qu'en jaune, prend bientôt une nuance rouge très-prononcée. A l'ébullition, une réaction extrêmement vive se déclare, de l'acide sulfureux se produit, et, lorsque cette réaction est terminée, le mélange ne renferme plus le composé nitré primitif, mais une matière brune que l'eau précipite. Quand on maintient pendant un certain temps le mélange à une température inférieure à celle où se produit la coloration pourpre, il se forme un acide sulfo-conjugué, l'*acide benzinosulfurique chloré nitré*, $C^{12}H^{3}(AzO^{4})ClO, HO, S^{2}O^{4}$. On sépare très-bien cet acide de l'acide sulfurique libre, en étendant d'eau la liqueur et saturant par le carbonate de baryte : le sel de baryte est soluble dans l'eau bouillante. La liqueur ne doit pas être rendue alcaline, sans cela ce sel s'altère quand on évapore la solution.

La potasse aqueuse n'attaque pas la benzine nitrochlorée (α), même à chaud. La potasse alcoolique l'attaque vivement en la transformant probablement en une *azoxybenzide chlorée*.

Les agents réducteurs, et notamment un mélange d'étain en grenailles et d'acide chlorhydrique, transforment la benzine monochlorée mononitrée (α) en une chloraniline, l'*aniline monochlorée* (α), $C^{12}H^6ClAz$.

L'aniline monochlorée [α] ([1]) a déjà été préparée par M. Sokoloff ([2]), qui lui a trouvé les mêmes propriétés qu'à celle que M. Hofmann a obtenue au moyen de l'isatine chlorée ([3]). Mes résultats s'accordent assez avec ceux de M. Sokoloff, en ce qui touche ce composé. Cependant je ferai remarquer que M. Hofmann a indiqué l'octaèdre régulier comme forme cristalline de cette aniline. Or, je l'ai obtenue en cristaux fort beaux qui ont une forme assez différente de celle indiquée par M. Hofmann et par M. Sokoloff, et qui dérive du prisme rhomboïdal droit.

M. Des Cloizeaux, qui a bien voulu faire l'étude de ces cristaux, leur a trouvé les caractères suivants :

« Octaèdres rhomboïdaux droits, trop fragiles pour qu'il soit possible d'en déterminer les propriétés optiques.

Angles	mesurés.	calculés.
$b^{\frac{1}{2}}$ sur $b^{\frac{1}{2}}$ (en avant)	117°15′ (moy.) ...	* 117°15′
$b^{\frac{1}{2}}$ sur $b^{\frac{1}{2}}$ (de côté).......	112.20 (moy.) ...	* 112.20
$b^{\frac{1}{2}}$ sur $b^{\frac{1}{2}}$ (au sommet).....	80.40	80.20
$b^{\frac{1}{2}}$ sur $b^{\frac{1}{2}}$ (à la base)......	»	99.20 »

([1]) Malgré que l'étude des anilines chlorées soit un peu en dehors de sujet de cette thèse, je rapporterai brièvement les principaux caractères de quelques-uns de ces corps, lorsque ces caractères me seront utiles plus loin pour comparer entre eux divers composés chlorés de la benzine et établir leur identité ou leur isomérie. J'ajoute ici que j'ai obtenu la série complète des anilines chlorées, ainsi que celle des anilines nitrochlorées. Je décrirai tous ces composés, remarquables à plus d'un point de vue, dans un Mémoire spécial faisant suite à celui-ci. Je décrirai en même temps les sels que fournissent celles des anilines chlorées qui jouissent de propriétés alcalines, ainsi que certains sels doubles qu'elles forment avec différents métaux.

([2]) *Loc. cit.*

([3]) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIII, p. 1 (1845), et *Traité de Chimie organique*, par GERHARDT, t. III, p. 94.

De plus, tandis que l'aniline chlorée de M. Hofmann s'altère à la distillation, celle-ci distille sans se colorer. Je suis porté à croire néanmoins que le corps de M. Hofmann et celui dont je parle sont identiques, et que les différences que je viens de faire remarquer doivent être attribuées l'une à une erreur d'observation, l'autre à une légère impureté du produit.

J'obtiens ce corps avec la plus grande facilité en ajoutant de la benzine nitrochlorée (α) à un mélange d'acide chlorhydrique et de la grenaille d'étain. En chauffant un peu, le composé organique fond et une action des plus vives se déclare. Le produit est un *chlorure double de chloraniline et d'étain* (protosel). Une solution de protochlorure d'étain additionnée d'acide chlorhydrique effectue la même réduction et conduit, par une réaction que j'ai d'ailleurs généralisée, à un *chlorure double de chloraniline et d'étain* (persel). La même réaction se produit dans la préparation exécutée comme je l'ai dit en premier lieu, quand le composé nitré est en excès par rapport à la quantité d'étain employée. L'aniline chlorée donne avec divers métaux des sels doubles magnifiques. Son chlorhydrate cristallise en cristaux volumineux très-beaux. Je reviendrai sur ces différents composés.

Benzine monochlorée mononitrée (β).

Pour purifier ce corps, qui, lorsqu'il a été préparé comme je l'ai dit précédemment (p. 221), renferme toujours en dissolution une certaine proportion de son isomère (α), on le dissout dans un peu d'alcool très-froid et peu concentré. On sépare ainsi, sous forme de cristaux, la plus grande partie de l'isomère solide, lequel est moins soluble dans la solution alcoolique du corps en question que dans le corps lui-même : la solution filtrée et précipitée par l'eau fournit de nouveau le composé liquide qu'on lave et que l'on sèche. Le produit ainsi obtenu est encore assez

impur; on le traite de la manière suivante. On en prélève une très-petite proportion que l'on introduit dans un petit tube fermé par un bout et que l'on refroidit en plongeant le tube dans un mélange réfrigérant. Le liquide ne tarde pas à se solidifier et à fournir de belles aiguilles cristallines. Plaçant alors la masse à purifier dans un vase entouré d'eau glacée, on y projette quelques fragments des cristaux obtenus : bientôt ces fragments deviennent le point de départ d'une cristallisation magnifique. Dès que celle-ci a cessé de se produire, on décante le liquide surnageant et on égoutte les cristaux, en les maintenant soigneusement à une température voisine de o degré. Si l'on a eu soin de choisir les fragments cristallins ajoutés parfaitement dépourvus de lamelles caractéristiques de l'isomère (α), la cristallisation obtenue ne laisse généralement pas apercevoir dans sa masse de cristaux de cet isomère. Le liquide décanté, traité une deuxième fois par l'alcool froid, abandonne une nouvelle quantité de cristaux de benzine monochlorée mononitrée (α); il peut ensuite fournir par un deuxième traitement une nouvelle dose de produit. On arrive par une série d'opérations de ce genre à séparer assez complétement les deux isomères (α) et (β). Réunissant alors la masse des cristaux obtenus par le refroidissement, on la fait fondre et on lui fait subir une deuxième cristallisation, puis une troisième, en séparant chaque fois les dernières portions qui restent liquides. La partie solide est dissoute à une température de 20 à 25 degrés dans une petite quantité d'alcool, puis le tout est abandonné au refroidissement et mis en contact avec un cristal réservé des opérations précédentes. On obtient ainsi un composé cristallisé en belles aiguilles, que l'on égoutte et que l'on sèche à une basse température. C'est la *benzine monochlorée mononitrée* (β) très-pure.

Ce corps donne à l'analyse les résultats suivants :

I...	0,2855	de matière ont donné	0,4742	C^2O^4 et	0,0722	H^2O^2
II...	0,3400	»	0,5665	»	0,0895	»
III..	0,5115	»	0,4655	AgCl		
IV..	0,4565	»	0,4185	»		

En centièmes :

	$C^{12}H^4Cl(AzO^4)$.	I.	II.	III.	IV.
C.......	45,71	45,30	45,44	»	»
H......	2,54	2,81	2,92	»	»
Cl......	22,54	»	»	22,51	22,68
Az......	8,89	»	»	»	»
O.......	20,32	»	»	»	»
	100,00				

La purification de ce corps est assez délicate. Elle ne réussit bien que lorsqu'on opère en partant de benzine monochlorée parfaitement pure, et lorsque la réaction de l'acide nitrique sur ce produit a été faite à une basse température : à chaud, l'acide nitrique fumant transforme, en *benzine monochlorée binitrée*, la benzine monochlorée mononitrée (β). Telles sont, en effet, les causes qui, à mon avis, ont empêché d'observer jusqu'ici ces phénomènes d'une manière exacte.

La benzine monochlorée mononitrée (β) cristallise en aiguilles très-belles et très-longues dont il ne m'a pas été possible de déterminer la forme. Ces aiguilles groupées en faisceaux semblent rayonner d'un même point. Elles sont nacrées et à peine teintées de jaune. Leur odeur, extrêmement suave et agréable, rappelle beaucoup celle des fleurs de mélilot ou de la fève tonka ; cette analogie d'odeurs est plus marquée encore que pour la benzine monochlorée mononitrée (α).

Sa densité est 1,368 à 22 degrés, le corps étant à l'état liquide.

Son point de fusion est 15 degrés, et son point d'ébullition, un peu plus élevé que celui de l'isomère (α), est voi-

sin de 243 degrés. Dans un mélange de deux isomères, le composé cristallisé passe plus abondant au commencement de la distillation, alors même qu'il est en moins grande quantité que l'autre dans ce mélange.

Ce corps est presque complétement insoluble dans l'eau. Fondu, il se mélange à l'alcool froid et concentré presque en toutes proportions, mais si, comme je l'ai dit déjà, on ajoute un cristal à cette solution suffisamment refroidie, elle ne tarde pas à abandonner des aiguilles cristallines. L'éther, le sulfure de carbone, la benzine, la benzine monochlorée, l'acide nitrique étendu, le dissolvent très-bien.

La potasse alcoolique l'attaque vivement en le transformant probablement en une *azoxybenzide chlorée*. La potasse aqueuse ne l'attaque pas sensiblement.

L'acide nitrique fumant réagit assez facilement sur ce corps, surtout à la température de l'ébullition. Il le transforme en *benzine monochlorée binitrée* (α) ou en *benzine monochlorée binitrée* (β), suivant les conditions de l'expérience. Un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique concentré agit sur lui avec une telle énergie, et en dégageant une telle quantité de chaleur, que le liquide, entrant en ébullition avec une violence extrême, peut être projeté en partie hors du vase dans lequel on l'a placé. L'expérience ne doit donc être faite qu'en opérant avec précaution et sur peu de produit à la fois, les projections d'un mélange aussi corrosif n'étant pas sans danger pour l'opérateur. Un fait digne d'attention est que cette réaction est beaucoup moins énergique lorsque le corps sur lequel on agit n'est pas absolument pur. Le composé que j'ai obtenu ainsi a toujours été la *benzine monochlorée binitrée* (α). Je reviendrai sur ces transformations; je désire cependant faire remarquer dès maintenant les différences de dégagements de chaleur qui accompagnent la production de ces divers composés : elles acquièrent, à ce qu'il me semble, une importance toute particulière quand

on les rapproche des faits que je développerai plus loin (p. 239).

L'acide sulfurique dissout très-facilement à froid la benzine monochlorée mononitrée (β). A une température plus élevée la masse se colore en jaune, puis en rouge pourpre. A l'ébullition, une réaction des plus énergiques se déclare, de l'acide sulfureux se dégage : le composé nitré est détruit et se transforme en une matière brune que l'eau précipite. Une température convenable maintenue pendant longtemps détermine la formation d'un acide sulfo-conjugué, l'acide *benzinosulfurique chloré nitré*. Les choses se passent donc avec ce réactif comme pour l'isomère (α); je n'ai pas encore examiné si les deux acides dérivés dans les deux cas sont isomères ou identiques.

Les agents réducteurs, et spécialement un mélange d'étain en grenailles et d'acide chlorhydrique, transforment la benzine monochlorée mononitrée (β) en aniline monochlorée (β), isomère avec l'aniline monochlorée (α) que fournit dans les mêmes conditions la benzine monochlorée mononitrée (α).

M. Sokoloff [1] a observé ce composé ainsi que l'aniline qui en dérive, mais il lui a trouvé des propriétés assez différentes de celles que je viens d'indiquer. Je montrerai plus loin quelles sont les causes auxquelles il faut, selon moi, attribuer les divergences qui existent entre nos observations. La même remarque s'applique d'ailleurs au corps suivant.

L'*aniline monochlorée* (β) s'obtient très-bien par le procédé que j'ai indiqué pour son isomère (p. 226). Elle donne comme celui-ci des sels doubles remarquables, mais dont les formes cristallines sont très-différentes : ce point ne laisse aucun doute sur l'isomérie des deux anilines chlorées. D'ailleurs ce second isomère est liquide, même à

---

[1] *Loc. cit.*

une température assez basse, tandis que le premier est cristallisé à la température ordinaire. Je décrirai ce corps en même temps que les autres anilines chlorées [*voir* p. 225, note (1)].

Benzine monochlorée binitrée (α).

Ce dérivé est l'un des produits les plus beaux de cette série, si riche cependant en composés magnifiques. Son histoire se rattache à celle de son isomère (β) par des faits qui me semblent très-remarquables et d'une nature telle, qu'on n'en a pas encore, que je sache, observé de semblables pour aucune substance organique.

Je m'étendrai donc quelque peu sur l'étude des deux benzines monochlorées binitrées.

L'isomère (α), celui des deux qui va m'occuper en premier lieu, s'obtient très-facilement par l'action d'un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique concentré sur les deux benzines monochlorées mononitrées (α) et (β), ou simplement sur la benzine monochlorée. En maintenant pendant quelque temps le mélange acide en question à une température élevée, après y avoir ajouté peu à peu la matière organique, une réaction assez vive se produit. Cette réaction terminée, on verse la masse liquide dans de l'eau; les acides se dissolvent, tandis qu'un composé nitré insoluble se précipite au fond du vase; par le refroidissement, ce composé ne tarde pas à se prendre en une masse solide et très-dure, qui n'est autre chose que la benzine monochlorée binitrée (α).

Pour purifier ce corps, on le sépare par filtration sur un tampon de fulmicoton de l'eau acide dans laquelle il s'est précipité, on le lave à l'eau, puis on le fait fondre sous une couche d'eau alcaline avec laquelle on l'agite, pour enlever les traces d'acide libre qu'il renferme encore. On fait suivre le traitement à l'eau alcaline par d'autres à l'eau pure, et lorsque le lavage est jugé suffisant, on laisse le corps se so-

lidifier en pain sous une couche d'eau; on le sépare ensuite très-facilement du liquide, on l'égoutte et on le sèche en l'abandonnant en fragments sur du papier à filtrer. On peut alors le faire cristalliser dans l'alcool; mais on obtient immédiatement un produit beaucoup plus beau quand on le fait cristalliser par refroidissement lent d'une solution éthérée bouillante. On termine sa purification par plusieurs cristallisations successives.

A l'analyse, la substance ainsi obtenue m'a donné les résultats suivants :

I.	0,4555	de matière ont fourni	0,5905 C^2O^4	et	0,0675 H^2O^2
II.	0,2940	»	0,3795 »		0,0455 »
III.	0,3065	»	0,2183 AgCl		
IV.	0,4818	»	0,3405 »		

En centièmes :

	$C^{12}H^3Cl(AzO^4)^2$	I.	II.	III.	IV.
C	35,55	35,35	35,20	»	»
H........	1,48	1,65	1,72	»	»
Cl	17,53	»	»	17,62	17,48
Az.......	13,83	»	»	»	»
O........	31,61	»	»	»	»
	100,00				

Une solution de ce corps dans le sulfure de carbone ou dans l'éther sec, abandonnée à l'évaporation spontanée dans un matras à fond plat et à long col, fournit des cristaux volumineux, limpides, à peine teintés d'une nuance jaune très-claire. J'ai obtenu des cristaux de ce genre extrêmement nets et pesant jusqu'à 6 et 8 grammes.

Je dois à l'obligeance de M. Des Cloizeaux la détermination de ces cristaux :

« Prisme rhomboïdal droit de 102° 5' :

$$D = 777,603, \quad d = 628,755, \quad h = 554,318\ (^1).$$

---

(1) D, grand diamètre de la base; *d*, petit diamètre de la base; *h*, hauteur du prisme.

Angles	mesurés.	calculés.
m sur m (en avant)..........	102° 5′ (moy.)...	*102° 5′
m sur m (de côté)...........	77.40 à 77°56′..	77.55
p sur a^1..................	138.40 (environ).	138.36
p sur e^1..................	144.31 (moy.)...	*144.31
e^1 sur m..................	111.25 (moy.)...	111.24

Plan des axes optiques bissectant l'angle obtus m sur m.
Bissectrice aiguë positive normale à p.
Forte dispersion des axes : $\rho < v$.
Écartement apparent dans l'air : $2E = 102°46'$ (rayons rouges),
» » » $= 109.49$ (rayons bleus). »

Depuis que cette détermination a été faite, j'ai observé des cristaux présentant les modifications g^1, normales à l'arête m sur m (de côté), ainsi que les modifications b^1 de l'arête m sur p.

La benzine monochlorée binitrée est presque incolore quand elle est tout à fait pure. Son odeur est peu prononcée à la température ordinaire. Ses vapeurs sont au contraire extrêmement âcres; elles occasionnent une irritation très-désagréable des yeux, du nez et de la gorge : on ne saurait supporter longtemps leur action. Mise en contact avec la peau, cette substance ne donne lieu à aucun phénomène bien marqué. Il n'en est pas de même lorsqu'elle est impure : elle détermine, ou plutôt un certain corps, qui l'accompagne alors en quantité très-faible, détermine, quand on la met en contact avec le visage et surtout avec les muqueuses, soit directement, soit par l'intermédiaire des doigts, une démangeaison vive et incommode qui persiste pendant un certain temps.

Sa densité à 22 degrés est 1,697.

Elle fond à 50 degrés; elle bout à 315 degrés en s'altérant légèrement.

Projetée sur une lame de platine chauffée au rouge, elle fuse en produisant une flamme fuligineuse bordée de vert. Soumise à une action différente de la chaleur, au moyen

de la trempe, elle subit une modification moléculaire sur laquelle je m'arrêterai plus loin (p. 240).

Elle est insoluble dans l'eau et presque complétement insoluble dans l'alcool froid. L'alcool bouillant la dissout en assez grande quantité. L'éther, la benzine, le sulfure de carbone, le chloroforme, les carbures du pétrole, etc., la dissolvent très-bien, surtout à chaud.

L'acide nitrique fumant dissout la benzine monochlorée binitrée (α), mais n'agit pas sur elle chimiquement; un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique ne lui fait non plus subir aucune action.

L'acide sulfurique concentré la dissout facilement à chaud; il se combine avec elle, quand on maintient quelque temps le mélange à une température élevée et donne un acide sulfo-conjugué nitré et chloré. La potasse alcoolique lui fait éprouver nne transformation analogue à celle par laquelle M. Zinin a produit l'azoxybenzide.

Les agents réducteurs, et notamment un mélange d'acide chlorhydrique et d'étain, la transforment en aniline chlorée nitrée (α).

Cette *aniline chlorée nitrée* (α) est un composé fort beau. Elle donne dans l'alcool des cristaux remarquables, dont M. Des Cloizeaux a fait la détermination suivante :

« Prisme rhomboïdal droit de 109° 24′ :

$$D = 816,138, \quad d = 557,857, \quad h = 365,189.$$

Angles	mesurés.	calculés.
m sur *m*....................	109° 24′ (moy.)...	*109° 24′
m sur *m* (sur g^3)............	70.26..........	70.36
m sur g^3 (adj.)..............	161. 4 à 161°20′.	160.32
m sur g^3 (sur *m*)...........	90.10 à 90.26..	89.56
g^3 sur g^3 (sur *m*)...........	71.30.........	70.28
g^3 sur g^3 (adj.)..............	108.34..........	109,32
a^1 sur a^1 (adj.)..............	115.25 à 115.20..	115.25
a^1 sur a^1 (sur l'arête *m* sur *m*).	64.10 à 64,20..	64.35
a^1 sur *m*...................	115.46 à 115.54..	*115.51
a^1 sur g^3	107.56 à 108.....	107.57

Double réfraction énergique.
Plan des axes optiques bissectant l'angle obtus *m* sur *m*.
Bissectrice aiguë *positive*, normale à l'arête *m* sur *m*.
Forte dispersion des axes : $\rho < \upsilon$.
Écartement apparent dans l'huile et dans l'air :

$$2H = 76^\circ 34', \quad \text{d'où} \quad 2E = 130^\circ 32' \text{ (rayons rouges)}$$
$$= 77.40, \quad = 135.53 \text{ (rayons bleus). »}$$

Ce corps se détruit quand on le distille sous la pression ordinaire. Il donne des sels très-bien définis. Il fond à 89 degrés. Je décrirai prochainement ses propriétés [*voir* p. 225, note (1)].

Benzine monochlorée binitrée (β).

La préparation de ce composé est assez délicate, en raison des transformations moléculaires qu'il est susceptible de subir : il arrive très-fréquemment de voir son isomère (α) se former à sa place. On verra, en effet, plus loin que ces deux isomères se comportent comme les deux états dimorphes d'une seule et même substance. Je ne saurais dire encore d'une manière précise quelles sont les conditions à remplir pour l'obtenir à coup sûr. Je me bornerai donc à indiquer comment j'ai préparé ce corps plusieurs fois et en grande quantité. Dans tous les cas, pour réussir cette préparation, il est indispensable de se mettre à l'abri du contact d'une parcelle, si faible qu'elle soit, du composé isomère (α).

On traite la benzine monochlorée mononitrée (β) par de l'acide nitrique fumant en excès, et on chauffe pendant quelque temps. Quand l'action est terminée, on précipite par l'eau très-froide et on obtient un produit liquide qui le plus souvent se solidifie par le refroidissement. On lave ce produit à l'eau alcaline, puis à l'eau pure, comme il a été indiqué déjà pour divers traitements du même genre; on le lave ensuite deux ou trois fois à l'alcool chaud, qui enlève certaines impuretés, et notamment de la benzine

monochlorée mononitrée (β) non attaquée. Enfin, on répète les lavages à l'eau et on sèche. Le produit étant mis en solution dans l'éther froid et la liqueur étant abandonnée à l'évaporation lente dans un matras à fond plat et à long col, on obtient bientôt des cristaux volumineux et très-remarquables, auxquels l'analyse assigne la formule $C^{2}H^{3}Cl(AzO^{4})^{2}$.

I.	0,4905 de matière ont fourni	0,6372 $C^{2}O^{4}$	et	0,0710 $H^{2}O^{2}$
II.	0,3827	» 0,4965	»	0,0595 »
III.	0,5435	» 0,3900 AgCl		
IV.	0,4490	» 0,3194 »		

En centièmes :

	$C^{12}H^{3}Cl(AzO^{4})^{2}$	I.	II.	III.	IV.
C........	35,55	35,43	35,38	»	»
H........	1,48	1,61	1,73	»	»
Cl.......	17,53	»	»	17,71	17,60
Az.......	31,83	»	»	»	»
O........	31,61	»	»	»	»
	100,00				

Ces cristaux, qui constituent, par conséquent, un corps isomère de la benzine monochlorée binitrée (α), ont été examinés par M. Des Cloizeaux. Voici le résultat de leur étude :

« Prisme rhomboïdal droit de 100° 18', voisin de celui de la benzine monochlorée binitrée (α) :

$$D = 767,724, \quad d = 640,780, \quad h = 296,855.$$

Angles	mesurés.	calculés.
m sur m (en avant)	100° 18' (moy.)...	*100° 18'
m sur m (de côté)	79... à 79°20'.	79.42
m sur h^{1}..............	139.50 à 140.20.	140. 9
m sur g^{1}..............	129.20 à 130....	129.51
g^{3} sur g^{1}...............	149.10..........	149. 5
g^{3} sur m (adj.)...........	160.............	160.46
g^{3} sur m (sur g^{1})........	98.30 à 99....	98.56

Angles	mesurés.	calculés.
g^3 sur g^3 (sur g^1)	118° 50′	118° 10′
h^1 sur a^1.............	114.50 à 115.20.	114.51
a^1 sur a^1 (adj.)..........	129.48.........	130.18
$b^{\frac{1}{2}}$ sur m...............	121... à 121.20.	121. 6.30″
g^1 sur $b^{\frac{1}{2}}$...............	109.20 (moy.)...	*109.20
g^1 sur a^1...............	90............	90
$b^{\frac{1}{2}}$ sur a^1...............	160.48.........	160.40
$b^{\frac{1}{2}}$ sur $b^{\frac{1}{2}}$ (sur a^1)........	»	141.20
h^1 sur $b^{\frac{1}{2}}$...............	114............	113.22

Clivage suivant g^1.
Plan des axes optiques parallèles à h^1.
Bissectrice aiguë *positive* normale à g^1.
Dispersion des axes très-forte : $\rho < v$.
Écartement dans l'air : $2E = 94° 15'$ (rayons rouges),
» » $= 99$ (rayons bleus). »

En résumé, ces cristaux ont une forme très-voisine de celle de la benzine monochlorée binitrée (α). Les deux prismes sont très-voisins; les différences les plus marquées portent sur les sommets, sur les hauteurs des prismes, et surtout sur les propriétés optiques.

Ces cristaux sont d'une fragilité extrême : la chaleur des doigts suffit pour les briser.

La benzine monochlorée binitrée (β) est légèrement jaunâtre, presque incolore, quand elle est pure. Elle est à peu près inodore. Ses vapeurs sont très-âcres et son contact avec la peau occasionne des démangeaisons, comme cela a lieu pour son isomère.

Sa densité à 16,5 degrés est 1,6867.

Elle fond à 43 degrés. Son point d'ébullition, sous la pression $0^m,762$, est 315 degrés. Elle s'altère un peu à la distillation. Lorsqu'on la soumet à une température très-élevée, lorsque, par exemple, on la projette sur une lame

de platine chauffée au rouge, elle fuse et brûle avec une flamme fuligineuse bordée de vert. Elle est insoluble dans l'eau, à peine soluble dans l'alcool froid, plus soluble dans l'alcool bouillant. L'éther, la benzine, le sulfure de carbone, le chloroforme, les carbures du pétrole, etc., la dissolvent en plus grande quantité encore que son isomère. L'acide nitrique la dissout facilement.

Ce réactif se conduit avec elle comme avec son isomère (α).

La potasse aqueuse ne l'attaque pas; la potasse alcoolique la détruit au contraire facilement, et produit une réaction semblable à celle qu'elle fournit avec l'isomère (α).

Les agents réducteurs, et notamment un mélange d'acide chlorhydrique et d'étain, la transforment en une aniline monochlorée nitrée (β), qui me paraît isomérique avec l'aniline monochlorée nitrée (α) que donne, dans les mêmes conditions, la benzine monochlorée binitrée (α).

L'*aniline monochlorée nitrée* (β) se différencie très-bien de son isomère par sa forme cristalline. Je ne décrirai pas ici ce composé [*voir* p. 225, note (1)]; je me bornerai à citer la détermination que M. Des Cloizeaux a bien voulu faire de sa forme cristalline.

« Prisme rhomboïdal droit de 110°22' :

$$D = 820,983, \quad d = 570,952, \quad h = 399,829.$$

Angles	mesurés.	calculés.
m sur m	109° 35'	110° 20'
m sur g^1	124.49 (moy.)	*124.49
m sur m (sur g^1)	69.30	69.38
e^1 sur g^1	115.52 (moy.)	*115.52
e^1 sur e^1 (adj.)	128	128.16
e^1 sur m	104	104.25

Plan des axes optiques normal aux arêtes verticales, et, par conséquent, perpendiculaire à celui des cristaux d'aniline monochlorée nitrée (α).

Bissectrice aiguë, probablement normale à l'arête *m* sur *m*.

Clivage facile suivant la face *m*, rendant impossible un examen optique détaillé. »

Transformations moléculaires des deux benzines monochlorées binitrées.

Si l'on conserve des cristaux limpides de benzine monochlorée binitrée (β) dans un flacon fermé, à l'abri des poussières du laboratoire dans lequel on travaille les composés en question, ces cristaux restent parfaitement transparents, et cela à peu près indéfiniment. J'ai gardé ainsi des cristaux de ce genre pendant plusieurs mois sans remarquer le moindre changement dans leur aspect. Vient-on à introduire dans le flacon un cristal de benzine monochlorée binitrée (α), les autres cristaux ne tardent pas à perdre leur transparence; ils deviennent opaques et laiteux comme de la cire, tout en conservant leur forme; en un mot, ils éprouvent au contact du corps isomère une modification moléculaire tout à fait semblable, en apparence du moins, à celle que subit le soufre prismatique quand il se transforme en soufre octaédrique.

Ce phénomène aperçu, la première question qui se posait était celle-ci : Quelle est la nature de la modification moléculaire produite?

Plusieurs faits peuvent nous renseigner sur ce sujet. D'abord les cristaux, qui, avant leur transformation, fondaient à 43 degrés, fondent ensuite à 50, c'est-à-dire à la même température que ceux de l'isomère, la benzine monochlorée binitrée (α); de plus, leur solubilité dans le sulfure de carbone a beaucoup diminué. Il semblerait donc qu'ils ont pris un état moléculaire identique à celui de cet isomère.

Pour vérifier ce point, j'ai fait dissoudre dans un peu de sulfure de carbone les cristaux transformés, devenus opaques. La solution a été complète. J'ai abandonné le liquide obtenu à l'évaporation spontanée dans un matras à fond

plat et à long col. Des cristaux très-nets se sont formés peu à peu; je les ai séparés de temps en temps du liquide, et j'ai continué l'expérience jusqu'à ce que la dernière goutte de sulfure de carbone ait disparu. Les cristaux recueillis sont tous identiques entre eux : ils ont exactement la même forme que les cristaux de benzine monochlorée binitrée (α) (p. 232). Il est donc démontré par cette expérience que le composé (β), en se transformant, devient identique avec son isomère (α).

Telle est l'observation qui a donné lieu à des recherches encore inachevées, mais dont je veux cependant indiquer ici les premiers résultats.

J'ai cherché d'abord s'il ne serait pas possible de produire la transformation inverse de la précédente; s'il ne serait pas possible de transformer le composé stable jusqu'ici, la benzine monochlorée binitrée (α), en son isomère instable, la benzine monochlorée binitrée (β), de même que le soufre octaédrique stable peut être transformé en son isomère instable. Je dois dire que l'étude de cette question m'a présenté des difficultés extrêmement nombreuses, que plusieurs fois je l'ai quittée, et que ce n'est qu'après des tâtonnements sans nombre que je suis parvenu au résultat cherché.

Si l'on prend de la benzine monochlorée binitrée (α) parfaitement cristallisée dans l'éther sous la forme que j'ai indiquée, si on la fond et si on la laisse refroidir lentement, dans le but de la faire cristalliser par fusion, ce corps donne presque toujours lieu au phénomène de la surfusion; puis tout à coup il se solidifie en formant des cristaux très-beaux et identiques aux cristaux primitifs. Dans ces conditions, le composé en question ne subit aucune modification.

Mais si, au lieu de laisser le refroidissement se produire avec lenteur, on l'active; si on le détermine brusquement, de manière à faire subir au corps organique une sorte de

trempe; si, par exemple, on plonge le fond de la capsule dans un mélange réfrigérant, on voit la matière se solidifier peu à peu en prenant une apparence très-différente de celle que l'on observe dans le cas du refroidissement lent. Elle forme des cristaux très-petits qui s'agglomèrent et constituent une masse translucide. Lorsque la cristallisation est ainsi commencée, si on laisse le refroidissement se produire plus lentement, il se développe des cristaux de plus grandes dimensions, arborescents, enchevêtrés, et dont il n'est pas possible de déterminer la forme. Le refroidissement se continuant toujours lentement, on voit bientôt apparaître des cristaux tout différents des précédents, mais identiques avec ceux de la première expérience, identiques, par conséquent, avec les cristaux primitifs. A partir de ce moment, les deux espèces de cristaux se développent simultanément; elles se ressemblent si peu, qu'il n'est pas possible, à première vue, de les confondre. Un instant arrive où, la masse étant envahie, un cristal de l'une des formes vient au contact d'un cristal de l'autre forme : on observe alors le phénomène suivant. Le cristal qui provient de la trempe, le cristal en feuille de fougère, ne tarde pas à devenir laiteux et opaque au point où il a été touché par l'autre; puis le point opaque, grossissant, devient une tache qui s'élargit rapidement et se réunit à d'autres ayant la même origine, de telle sorte que, dans l'espace de quelques minutes, la masse entière se trouve transformée. Le produit solide qui résulte de ces divers phénomènes consécutifs est marbré; il paraît formé par l'agrégation de deux substances différentes, l'une limpide et jaunâtre : c'est le composé stable primitif; l'autre opaque et presque laiteux : c'est le composé instable transformé.

Si au contraire la masse est solidifiée brusquement dans son entier, le phénomène prend une autre forme, un peu variable, il est vrai, avec diverses circonstances que je ne suis pas encore parvenu à trouver toutes.

Dans certains cas, à ce qu'il me semble, lorsque le corps n'a pas subi une trempe assez énergique, la benzine monochlorée binitrée prend bien la forme instable que je viens de signaler, elle devient homogène et translucide, mais on remarque en plusieurs points de sa masse la pointe d'un petit cristal isolé ayant exactement l'apparence des cristaux stables. Après quelque temps, chacun de ces cristaux devient le centre d'une transformation rapide semblable à celle que j'ai décrite tout à l'heure, et la masse ne tarde pas à devenir opaque.

Dans d'autres cas, où le corps a probablement subi la trempe dans toutes ses parties, soit par une réussite plus parfaite de l'opération, soit parce que cette opération a été répétée un plus grand nombre de fois; dans d'autres cas, dis-je, la masse trempée est d'une homogénéité parfaite et ne laisse apercevoir aucune trace de cristaux stables. Alors elle reste translucide d'une manière à peu près indéfinie : j'en ai conservé pendant plusieurs jours sans remarquer aucun changement.

Mais si, au bout de ce temps, on vient à toucher avec un cristal de benzine monochlorée binitrée (α), avec un cristal stable, le produit en question, le point touché devient le centre d'une transformation inverse, identique à celle qui se fait immédiatement lorsque les deux modifications cristallisent ensemble.

Il m'est arrivé en hiver d'obtenir très-bien la trempe en versant simplement le corps fondu dans de l'eau très-froide. Mais, sous cette forme, l'expérience ne réussit pas aussi sûrement, quelque circonstance indispensable à son succès m'ayant probablement échappé jusqu'ici.

La rapidité de la transformation inverse est toujours grande, mais elle ne me paraît pas constante : elle semble varier un peu avec la température à laquelle elle s'opère.

Quelle est la nature du corps ainsi transformé par la trempe? C'est là ce que les études auxquelles je me livre

actuellement ne tarderont pas à établir d'une manière certaine. Dès maintenant cependant, il me paraît très-probable que ce n'est autre chose que la benzine monochlorée binitrée (β). Tous deux en effet, par un mouvement moléculaire du même genre, passent à l'état de benzine monochlorée binitrée (α). De plus tous deux ont des points de fusion sensiblement identiques et moins élevés que celui de l'isomère (α).

Une expérience très-simple permet de mettre en évidence cette différence de points de fusion entre le corps transformé et le corps non transformé; et cela d'une manière extrêmement nette. Si l'on prend une capsule garnie de corps rendu instable par la trempe et qu'on touche un point de celui-ci avec un cristal stable, une tache de transformation se produit bientôt, tache très-visible, très-tranchée, comme je l'ai déjà dit. Si ensuite on plonge la capsule dans un bain d'eau à 45 ou 48 degrés, on voit fondre rapidement la partie translucide qui environne la tache opaque, tandis que celle-ci reste solide et devient le centre d'une cristallisation sous la forme (α).

Mais cette identité n'est encore que très-probable. Aussi ne m'étendrai-je pas davantage sur un grand nombre d'expériences que j'ai faites à ce sujet. Je me bornerai actuellement à indiquer le phénomène et à en tirer quelques conséquences théoriques qui me paraissent très-dignes d'intérêt. J'attendrai, pour plus de développements, que mes recherches soient terminées.

Voyons d'abord quelles sont les relations d'isomérie que présentent entre elles les quatre benzines monochlorées nitrées.

Un seul et même corps, la benzine monochlorée, traité par l'acide nitrique, engendre simultanément deux composés nitrés différents, dont les dérivés sont eux-mêmes différents, en un mot deux corps qui présentent les caractères de l'*isomérie chimique* (*différences qui persistent*

dans les combinaisons). On a déjà observé bien des fois, principalement pour les composés aromatiques, des réactions multiples de ce genre. Ces faits n'en sont pas moins surprenants : on ne conçoit pas bien, au moins au premier abord, comment une même cause peut produire des effets différents. On les a expliqués généralement par la *métalepsie*, c'est-à-dire en attribuant la production des deux corps à la substitution d'une molécule nitreuse (AzO^4) à des atomes d'hydrogène différents. Il est permis de croire que cette explication n'est pas complétement satisfaisante; c'est du moins ce que me portent à penser diverses expériences que les phénomènes qui viennent d'être décrits m'ont conduit à faire, expériences dont ce n'est pas ici le lieu de rendre compte. Peut-être verra-t-on dans les observations précédentes, l'origine d'une explication beaucoup plus probable. Quoi qu'il en soit, les deux composés mononitrés isomères, perdant par une nouvelle réaction un second équivalent d'hydrogène et le remplaçant par une seconde molécule nitreuse (AzO^4), donnent naissance à deux composés binitrés également isomères entre eux, cristallisant sous des formes incompatibles, engendrant deux anilines nitrochlorées différentes, etc., en un mot, présentant comme les premiers les caractères les plus nets de l'isomérie chimique. Or, l'un de ces composés binitrés se transforme dans l'autre, par une action moléculaire comparable à celle par laquelle le soufre prismatique passe à la forme octaédrique. Ce dernier fait, pris isolément, tendrait, contrairement à ceux dont j'ai parlé d'abord, à faire attribuer à l'*isomérie physique*, c'est-à-dire au dimorphisme, les différences que j'ai signalées entre les deux composés. C'est ce que donnent à penser aussi les transformations inverses que j'ai opérées. N'est-il pas possible, par exemple, que les deux benzines monochlorées mononitrées (α) et (β) ne donnent, par la substitution de (AzO^4) à H, qu'un seul et même corps susceptible

de dimorphisme? N'est-il pas possible que le composé binitré (β), lorsque je le prépare comme je l'ai indiqué, soit identique tout d'abord avec le composé (α), et que sa transformation soit produite par les conditions physiques dans lesquelles il se trouve placé pendant sa préparation? Mais alors, comment concevoir que les deux états dimorphes du produit nitré puissent engendrer des produits différents? Cela serait contraire à la définition du dimorphisme universellement admise: *différences faibles ne persistant dans aucune combinaison.*

Il y a là une anomalie qui, à mon sens, est très-remarquable, et mérite qu'on l'approfondisse. Il semble qu'il existe quelque chose d'intermédiaire entre l'isomérie chimique et l'isomérie physique, le dimorphisme; ou bien encore que la définition du dimorphisme est trop absolue dans le sens de la persistance des différences dans les combinaisons. C'est pour cette dernière hypothèse que les faits que j'ai observés me portent à pencher.

On peut croire, en effet, que les substances minérales sur lesquelles on a étudié le dimorphisme, le soufre et le phosphore principalement, donnent lieu à des réactions qui, correspondant toutes à un travail moléculaire énorme, déterminant des mouvements calorifiques très-prononcés, ramènent les composés produits à une même forme stable. Ce qui n'est pas impossible, c'est que dans ce cas, comme dans beaucoup d'autres, la connaissance des corps organiques, dont les réactions sont moins énergiques, puisse venir en aide à celle des matières minérales dans l'étude des phénomènes généraux qui nous occupent.

En tout cas, il y a lieu de trouver inattendue cette reproduction par la benzine monochlorée binitrée de phénomènes qui, jusqu'ici, ont paru réservés aux matières minérales simples ou peu complexes.

Un second point encore est à signaler dans cette isomérie. Presque tous les corps dimorphes que l'on a observés

cristallisent sous des formes dérivées de deux systèmes cristallins différents; les seules exceptions connues sont fournies par l'acide titanique et par le chlorure de manganèse à 4 équivalents d'eau : encore ce dernier exemple n'est-il pas absolument établi. Si les différences entre les corps que j'étudie doivent être attribuées au dimorphisme, leur isomérie constituera un fait en quelque sorte exceptionnel, comme les précédents, puisque les deux états dimorphes correspondent à des formes dérivées d'un même système, ainsi que cela résulte des déterminations citées plus haut. Bien plus, et c'est là un point sur lequel je désirerais insister, les deux corps sont isomorphes, ils sont affectés de *dimorphisme isomorphe*. Mais un fait aussi important en cristallographie ne pourra être discuté que lorsque toutes les circonstances qui le touchent auront été complétement élucidées.

Je reviendrai donc très-prochainement sur ce sujet, qui d'ailleurs, je le répète, me paraît avoir un grand intérêt au point de vue de la connaissance de l'isomérie.

Identité du chlorure de phényle et de la benzine monochlorée.

Au moment où j'ai commencé mes recherches sur les dérivés chlorés de la benzine, il n'existait aucune description de la benzine monochlorée préparée directement au moyen de la benzine. M. Riche avait, à la vérité, publié un travail fort intéressant sur le chlorure de phényle, travail dans lequel il considérait ce corps comme identique avec la benzine monochlorée ([1]). D'autre part, à peu près à l'époque où je mettais sous les yeux des membres de la Société chimique la série complète des dérivés chlorés de la benzine, M. Sokoloff publiait à l'Académie de Saint-Pétersbourg ([2])

([1]) *Répertoire de Chimie pure* (1862), p. 13.

([2]) *Bulletin de l'Académie impériale des Sciences de Saint-Pétersbourg*, VIII, p. 539; et *Zeitschrift für Chemie* (1865), p. 601.

des recherches dans lesquelles il comparait au chlorure de phényle la benzine monochlorée obtenue par la méthode de M. H. Müller. Les conclusions de M. Sokoloff étaient contraires à celles de M. Riche et aux miennes : ce chimiste était conduit à penser que les deux corps sont seulement isomères. Un peu plus tard, le même auteur publiait un nouveau travail sur ce sujet ([1]). Dès que les résultats de M. Sokoloff m'ont été connus, j'ai indiqué à la Société chimique les points principaux qui me séparent de ce chimiste. J'espère actuellement pouvoir démontrer, non pas que le chlorure de phényle et la benzine chlorée sont identiques, ce qui n'est pas possible d'une manière absolue, mais que ces deux corps ne présentent entre eux aucune différence nettement établie jusqu'ici.

Je dirai tout d'abord que les différences signalées par M. Sokoloff me paraissent dues uniquement à l'impureté des produits qu'il a employés.

Ce chimiste, en effet, après avoir fait réagir le perchlorure de phosphore sur le phénol, distille et recueille ce qui passe jusqu'à 145 degrés ; il lave le produit à la potasse, puis à l'eau, et termine par une distillation sur des fragments de potasse. Or le liquide que l'on obtient ainsi est du chlorure de phényle impur ; il ne bout pas à une température constante ; il passe en grande partie entre 135 et 140 degrés. J'ai pu extraire d'une soixantaine de grammes de ce produit, par une distillation fractionnée très-soigneusement faite, plusieurs grammes d'un liquide bouillant vers 210 ou 215 degrés, lequel ne m'a pas paru être lui-même un corps pur, mais un mélange. Ce corps avait à zéro une densité égale à 1,2719, c'est-à-dire beaucoup plus grande que celle du chlorure de phényle. Je ne saurais dire quelle est sa nature, un accident m'ayant empêché de pousser plus loin son étude.

([1]) *Bulletin de l'Académie des Sciences de Saint-Pétersbourg*, t. X, p. 380 (1866) ; et *Zeitschrift für Chemie* (1866), p. 621.

Quoi qu'il en soit de cette impureté, après purification du chlorure de phényle par un fractionnement de 2 en 2 degrés, la plus grande partie du produit bout à 133 degrés, très-sensiblement à la même température que la benzine monochlorée. Enfin ce corps, ainsi purifié par la distillation fractionnée, c'est-à-dire assez imparfaitement encore, a très-sensiblement la même densité et le même coefficient de dilatation que la benzine monochlorée :

Température.	Benzine monochlorée.	Chlorure de phényle.
— 30°......	1,1647	1,1648
0°......	1,1293	1,1296
+ 10°......	1,1169	1,1170

Ces nombres diffèrent beaucoup de ceux qui ont été donnés par M. Sokoloff pour les mêmes températures :

Température.	Benzine monochlorée.	Chlorure de phényle.
0°......	1,1499	1,1199
+ 10°......	1,1347	1,1085

Je ne saurais expliquer la cause de divergences aussi considérables entre nos observations, surtout à l'égard du chlorure de phényle, pour lequel j'ai toujours eu une légère différence en plus, tandis que M. Sokoloff a une différence notable en moins. Quant à la benzine monochlorée, ayant reconnu précédemment que sa purification est assez délicate, je comprends plus facilement les différences auxquelles elle donne lieu. En résumé, je suis porté à croire, je le répète, que la pureté des produits de M. Sokoloff n'était pas complète.

Mais il y a plus : j'ai déterminé la température de solidification et de fusion du chlorure de phényle purifié, en opérant comme je l'avais fait pour la benzine monochlorée (p. 215) : j'ai trouvé que les deux corps se solidifient à la même température — 40 degrés.

Quant aux propriétés chimiques que j'ai étudiées, elles sont exactement les mêmes pour les deux composés. La

potasse alcoolique n'attaque ni l'un ni l'autre, même à une température élevée. L'oxyde d'argent et l'acétate d'argent sont dans le même cas. Le sodium les transforme tous deux en phényle. Tous deux enfin m'ont fourni, comme à MM. Glutz et Otto (p. 219), des composés identiques lorsqu'on les traite par l'acide sulfurique.

M. Sokoloff a observé entre eux des différences notables au point de vue de l'action qu'ils éprouvent lorsqu'on les met en contact avec l'acide nitrique fumant. Ces différences s'expliquent parfaitement par l'impureté des corps employés. Ainsi que l'a fait remarquer M. Kekulé, à propos de l'acide dibromosuccinique [1], et que l'a rappelé M. Fittig [2] dans une Note sur le travail de M. Sokoloff, il suffit parfois que des traces très-faibles de certaines matières étrangères soient mélangées aux produits que l'on étudie pour que les réactifs se conduisent diversement avec ceux-ci. M. Berthelot [3] a fait une observation du même genre, en étudiant l'action du chlore et du brome sur l'acétylène. Et s'il en était besoin, après des exemples aussi nettement établis, on trouverait dans ce Mémoire plusieurs faits qui démontrent parfaitement cette proposition. Je ferai voir plus loin, par exemple, que, sous le rapport de l'action de l'acide nitrique, on observe des différences plus marquées encore entre la benzine trichlorée pure et la même benzine trichlorée souillée de traces de produits qui cependant sont eux-mêmes attaquables par l'acide nitrique. De plus, j'ai observé des faits du même ordre pour les benzines quadrichlorée et quintichlorée.

Mais sans prendre des exemples en dehors des corps qui nous occupent présentement, il est facile de juger la question par des expériences fort simples.

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. supp. I, p. 353.

(2) *Zeitschrift für Chemie* (1865), p. 605.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXVII, p. 70 et 75 (1863).

Si l'on traite par l'acide nitrique fumant, séparément et dans des conditions identiques, du chlorure de phényle pur et bouillant à 133 degrés d'une part, et du chlorure de phényle moins pur, bouillant à 136 ou 138 degrés d'autre part, on remarque que le premier est attaqué instantanément, tandis que le second ne l'est que très-lentement.

On arrive au même résultat quand on effectue cette comparaison sur deux échantillons de benzine monochlorée, l'un très-pur et l'autre impur.

Mais il y a plus. M. Sokoloff a constaté que le chlorure de phényle peut rester en contact avec l'acide nitrique fumant sans s'y dissoudre, sans qu'une réaction se produise. J'ai observé le même fait, mais seulement en employant du chlorure de phényle très-impur.

Il me paraît dès lors démontré qu'il ne faut pas attacher une importance trop grande à la différence d'action que l'acide nitrique exerce sur les deux corps, et que cette différence, à peine appréciable avec des corps purifiés, ne peut suffire pour les faire considérer comme isomères.

Il est une autre particularité qui a été signalée par M. Sokoloff, et qui paraît, à premier examen, plus concluante. C'est que dans cette action de l'acide nitrique sur les deux corps comparés, il se forme dans les deux cas un dérivé nitré liquide, et que les proportions de ces deux dérivés ne sont pas les mêmes pour le chlorure de phényle que pour la benzine monochlorée. Mais je ferai observer que M. Sokoloff n'a réussi à isoler qu'une des deux substances qui se produisent, la benzine monochlorée mononitrée (α), et qu'il n'a eu l'autre, la benzine monochlorée mononitrée (β), que très-impure, puisqu'il la décrit comme un corps liquide non solidifiable, tandis que son point de fusion est +15 degrés. Ce second corps devait en effet renfermer presque toutes les impuretés que contenait la matière première, ou plutôt les produits que donnent ces impuretés quand on les traite par l'acide nitrique. Ce fait suffirait pour expliquer bien des différences. Il est cepen-

dant une raison plus importante encore qui empêche de tirer de ces observations des conclusions certaines : c'est qu'un même produit peut donner avec un même acide nitrique des proportions très-diverses de composés nitrés solide et liquide. Si l'on prend, par exemple, plusieurs échantillons d'une même benzine monochlorée, et qu'on les traite par l'acide nitrique fumant, dans des proportions variables et à des températures différentes, on obtient des rendements extrêmement variés en produits solides et liquides. Il y a là des phénomènes d'isomérie qui me paraissent se rattacher à ceux sur lesquels j'ai insisté antérieurement. Les faits signalés sont donc communs aux deux corps; on ne saurait par conséquent en tirer une conclusion.

Dans mes expériences, j'ai observé une identité complète entre les composés nitrés que donne la benzine monochlorée pure et ceux que donne dans les mêmes conditions le chlorure de phényle pur. Le chlorure de phényle mononitré (α) est identique avec la benzine monochlorée mononitrée (α) : les deux corps ont mêmes points de fusion et d'ébullition, même apparence, mêmes allures avec les dissolvants; leurs formes cristallines, qui, à la vérité, n'ont pu être déterminées complétement, paraissent identiques. Ils donnent des anilines monochlorées ayant même forme cristalline, même point de fusion, même point d'ébullition, mêmes sels, etc.

Le chlorure de phényle mononitré (β) et la benzine monochlorée mononitrée (β) donnent lieu exactement aux mêmes observations et sont également identiques. Je pense aussi que l'on ne peut considérer comme différentes les anilines qui en dérivent.

Enfin, avec le chlorure de phényle et avec la benzine monochlorée, j'ai obtenu des composés binitrés identiques, fournissant les mêmes anilines nitrochlorées, et produisant les mêmes phénomènes de transformation moléculaire. Ce

dernier point me paraît caractéristique; il ne permet de conserver aucun doute sur l'identité en discussion.

Je n'insisterai pas davantage sur les nombreuses similitudes que l'on observe entre les deux corps. Peut-être même trouvera-t-on que j'ai traité trop longuement cette question. Mais il m'a semblé que l'intérêt théorique qui s'attache à cette isomérie ne permettait pas un examen superficiel.

II. — *Benzine bichlorée.*

Préparation. — Dans une Note que j'ai déjà citée ([1]), M. H. Müller a indiqué la méthode suivante qu'il a employée pour préparer la benzine bichlorée.

On fait passer du chlore dans la benzine additionnée d'iode jusqu'à ce que le produit soit notablement plus dense que l'eau; on lave celui-ci avec de la soude; puis on le distille. En séparant tout ce qui bout au-dessous de 160 degrés, le liquide restant dans la cornue abandonne par le refroidissement une certaine quantité de cristaux de benzine bichlorée, que l'on purifie ensuite par des cristallisations dans l'alcool.

Je fais usage d'un mode de préparation un peu différent, qui permet de séparer et surtout de purifier plus facilement la benzine bichlorée.

Il suffit, en opérant comme je l'ai indiqué précédemment (p. 205 et suivantes), d'arrêter le courant de chlore dès que le liquide abandonne par le refroidissement une certaine quantité de cristaux. On détache alors la cornue des autres parties de l'appareil; après l'avoir abandonnée quelques heures dans un endroit froid, on l'incline de manière que le liquide qu'elle renferme puisse s'écouler, et on la laisse dans cette position jusqu'à ce que la masse des cristaux soit parfaitement égouttée. Le liquide qui s'est séparé,

---

([1]) *Zeitschrift für Chemie und Pharmacie* (1864), p. 65.

et que l'on a recueilli, est soumis de nouveau à l'action du chlore; il donne une deuxième fois un produit cristallisé que l'on traite comme le premier, auquel on le réunit ensuite. Le deuxième liquide rentre de nouveau dans la préparation. Et ainsi de suite. En séparant fréquemment la partie solide, on simplifie sa purification, et surtout on évite sa transformation en produits de substitution plus avancée. Malgré cette précaution, il est bon de retirer de temps en temps du mélange, par une distillation, les composés supérieurs qui se forment toujours en petite quantité. Ces composés dissolvent abondamment la benzine bichlorée, la maintiennent à l'état liquide et nuisent dès lors à la régularité de l'opération. On essore tous les cristaux obtenus entre plusieurs doubles de papier buvard, et on les fait cristalliser dans l'alcool, après les avoir décolorés en les lavant avec de l'eau alcalinisée.

Si on agit sur une grande quantité, il est mieux d'opérer de la manière suivante : les cristaux, égouttés avec soin, sont fondus au bain-marie, dans une capsule, sous une couche d'eau à laquelle on a ajouté une certaine proportion de lessive de soude, pour enlever l'iode et l'acide chlorhydrique qui les souillent. Après avoir agité pendant quelques instants de manière à faciliter la décoloration, on laisse refroidir lentement. Il ne tarde pas à se former au fond de la capsule un pain solide, que l'on sépare de l'eau, que l'on divise en plusieurs morceaux et que l'on met égoutter. On en retire ainsi une notable quantité d'un liquide formé surtout de benzines monochlorée et trichlorée. Si on répète deux ou trois fois cette pratique, on obtient enfin une masse solide qui ne renferme plus que des traces très-faibles de matières huileuses. On peut séparer celles-ci en mettant le tout à la presse. Le tourteau solide est de la benzine bichlorée presque pure. Il suffit, pour purifier complétement cette substance, de la faire cristalliser dans l'alcool. Toutefois, si l'on veut avoir la benzine

bichlorée bien cristallisée, il est bon de ne pas saturer à chaud la solution. Sans cette précaution la cristallisation est confuse, à cause de la grande solubilité du produit dans l'alcool chaud.

Par ce procédé on peut se procurer très-facilement et en abondance la benzine bichlorée parfaitement pure.

Ce corps m'a donné à l'analyse les chiffres suivants :

I.	0,3210 de matière ont fourni	0,5722 C^2O^4	et 0,0882 H^2O^2	
II.	0,2825	»	0,5048 »	0,0750 »
III.	0,2500	»	0,4896 AgCl	
IV.	0,3013	»	0,5893 »	

En centièmes :

	$C^{12}H^4Cl^2$	I.	II.	III.	IV.
C........	48,98	48,62	48,74	»	»
H........	2,72	3,05	2,95	»	»
Cl........	48,30	»	»	48,45	48,39
	100,00				

Propriétés physiques. — La benzine bichlorée constitue des cristaux limpides et très-nets, qui se subliment dans les vases où on les renferme, à la manière du camphre. On peut les conserver dans l'eau : ce liquide, ne les dissolvant pas, empêche leur volatilisation sans les altérer.

Une solution de benzine bichlorée dans l'éther sec, abandonnée à l'évaporation spontanée dans un matras à fond plat et à long col, fournit des cristaux magnifiques pesant parfois plusieurs grammes. On obtient aussi de fort beaux cristaux, plus propres encore que les précédents aux études cristallographiques, en exposant dans un endroit alternativement chaud et froid un flacon renfermant de la benzine bichlorée : celle-ci se sublime lentement à la partie supérieure du flacon. Malgré leur netteté, ces cristaux sont difficiles à étudier : ils se déforment sous la pression des doigts et leurs faces se ternissent rapidement par évaporation

à l'air. M. Des Cloizeaux en a fait la détermination suivante :

« Prisme rhomboïdal oblique de 46°30′ :

$D = 368{,}927$, $d = 929{,}460$, $h = 513{,}549$ (¹).

Angle plan de la base 43°17′56″.

Angles	mesurés.	calculés.
m sur *m* (sur h^1)..........	»	46°30′
m sur *m* (adj.)............	»	133.30
m sur h^1.................	113°15′ (moy.).....	*113.15
p sur h^1.................	112.30 (moy.).....	*112.30
a^1 sur h^1 (adj.)...........	100.25 (moy.).....	*100.25
p sur *m* (antér.)..........	98.34 à 98°56′.....	98.41

Plan des axes optiques parallèle au plan de symétrie.

Double réfraction énergique.

Bissectrice aiguë *négative*, presque normale à *p*.

Dispersion des axes optiques très-forte : $\rho < v$.

Dispersion inclinée très-faible.

Angle apparent des axes dans l'huile : $2H = 70°50'$ environ (rayons rouges). »

La benzine bichlorée est incolore. Son odeur est extrêmement forte; elle provoque la toux et le larmoiement. Lorsqu'elle est très-atténuée, cette odeur est au contraire assez agréable.

Elle fond à 53 degrés (52 degrés, M. Müller), et se solidifie à une température à peine inférieure. Son point d'ébullition est 171 degrés (172 degrés, M. Müller). Elle distille sans altération.

J'ai déterminé sa densité à diverses températures. J'ai trouvé les valeurs suivantes :

Densité à	+ 20°,5	= 1,4581	(cristaux)
	63°	= 1,2410	(liquide)
	93°	= 1,2062	»
	161°	= 1,1366	»

(¹) D = diagonale horizontale de la base; *d* = diagonale inclinée de la base; *h* = hauteur du prisme.

Ces chiffres indiquent pour le corps liquide une dilatation à peu près régulière : ils correspondent à une courbe de dilatation qui diffère très-peu d'une ligne droite. Ils conduisent par une détermination graphique analogue à celle indiquée pour la benzine monochlorée à admettre 1,250 comme densité au point de fusion, et 1,123 comme densité au point d'ébullition. Ils conduisent encore à la valeur 0,000958 comme coefficient de dilatation moyen.

La benzine bichlorée est insoluble dans l'eau. L'alcool ordinaire froid la dissout un peu; le même véhicule chaud la dissout abondamment. Elle est soluble en toutes proportions dans l'alcool absolu chaud. Elle se dissout facilement dans la benzine, les benzines chlorées, le sulfure de carbone, le chloroforme, le pétrole, etc.

Propriétés chimiques. — La benzine bichlorée brûle dans l'air avec une flamme fuligineuse bordée de vert.

Elle est fort stable et n'est attaquée que par un petit nombre de réactifs.

La potasse aqueuse n'exerce sur elle aucune action. Il en est de même de la potasse alcoolique. On peut la chauffer pendant plusieurs heures à 180 degrés au contact de ce réactif dans des tubes scellés, sans qu'il se forme une quantité sensible de chlorure de potassium, en un mot, sans que le produit organique soit attaqué.

L'acide nitrique ordinaire n'exerce pas sur elle d'action marquée. L'acide nitrique fumant, de densité 1,49, la dissout et la transforme immédiatement en un composé mononitré, $C^{12}H^{3}Cl^{2}(AzO^{4})$. Un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique concentré exerce une action plus profonde encore et engendre deux composés binitrés isomères, $C^{12}H^{2}Cl^{2}(AzO^{4})^{2}$.

L'acide sulfurique concentré n'agit pas à froid sur la benzine bichlorée. Par un contact prolongé à chaud, on obtient un acide conjugué analogue à l'acide benzinosulfurique que donne la benzine dans les mêmes conditions.

C'est *l'acide benzinosulfurique bichloré*, $C^{12}H^{3}Cl^{2}O$, $HO, S^{2}O^{4}$.

Le chlore n'agit pas sur la benzine bichlorée, lorsqu'on opère à l'obscurité, et même à la lumière diffuse. Mais si on expose à l'action des rayons solaires un flacon plein de chlore dans lequel on a introduit quelques cristaux de benzine bichlorée, on voit se former d'abord des corps huileux, puis des corps cristallisés. Ces nouveaux composés sont tous des produits d'addition, des *chlorures de benzine bichlorée*.

Le brome, dans les mêmes conditions, ne m'a paru exercer aucune action bien marquée.

Le potassium et le sodium n'attaquent pas à froid la benzine bichlorée. A une température élevée, dans des tubes scellés, ils l'attaquent énergiquement en donnant divers dérivés organométalliques sur lesquels je reviendrai.

Benzine bichlorée mononitrée.

Ce composé peut être obtenu en ajoutant de la benzine bichlorée à de l'acide nitrique fumant. Le corps organique ne tarde pas à se dissoudre en même temps que la température du mélange s'élève. Après quelque temps de contact, l'action étant terminée, on verse le liquide dans une grande quantité d'eau : un composé solide se précipite immédiatement. On le sépare de la liqueur acide par filtration sur un tampon de fulmicoton, on le lave à l'eau, puis on le fait fondre sous une couche de lessive alcaline étendue qui enlève l'excès d'acide. Après des lavages à l'eau pure, on laisse le produit se solidifier lentement, on sèche le pain obtenu et on le dissout dans l'alcool chaud. La liqueur en se refroidissant abandonne des cristaux très-beaux et parfaitement déterminables de benzine bichlorée nitrée, $C^{12}H^{3}Cl^{2}(AzO^{4})$.

Ces cristaux m'ont donné à l'analyse les chiffres suivants :

I.	0,3680 de matière ont donné	0,5034 C^2O^4	et 0,0600 H^2O^2
II.	0,4601	»	0,6284 »	0,0798 »
III.	0,2826	»	0,4228 AgCl	
IV.	0,3321	»	0,4943 »	

En centièmes :

	$C^{12}H^2Cl^2(AzO^4)$.	I.	II.	III.	IV.
C........	37,50	37,31	37,25	»	»
H........	1,56	1,81	1,93	»	»
Cl........	36,98	»	»	37,01	36,82
Az........	7,29	»	»	»	»
O........	16,67	»	»	»	»
	100,00				

La benzine bichlorée nitrée, mise en solution dans le sulfure de carbone, donne, par l'évaporation lente de ce dissolvant, des cristaux volumineux, limpides et très-nets. Ces cristaux dérivent d'un prisme rhomboïdal bi-oblique, présentant à peu près les angles suivants :

$$m \text{ sur } t = 58°41'$$
$$p \text{ sur } t = 105.9$$
$$p \text{ sur } m = 101.4$$

Ils offrent un clivage extrêmement marqué parallèlement à *p*. Quoiqu'ils soient fort beaux, leur détermination présente de grandes difficultés; ils sont tellement mous, tellement plastiques, que la plus légère pression des doigts suffit pour les déformer. Prenant un cristal un peu long par ses extrémités, on peut, sans le briser, le tordre de 45 degrés et plus.

La benzine bichlorée nitrée est légèrement colorée en jaune; son odeur est forte et désagréable.

Elle fond à 54°,5 en un liquide jaunâtre et limpide, qui est susceptible de surfusion, mais qui se solidifie à une température à peine inférieure à 54 degrés, lorsqu'on le met en contact avec quelques cristaux. Elle bout à 266 degrés et distille sans altération.

Sa densité à 22 degrés est 1,669.

Elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, très-soluble au contraire dans le même liquide bouillant. La benzine, le sulfure de carbone, le chloroforme la dissolvent abondamment. Sa vapeur brûle avec une flamme fuligineuse bordée de vert. La potasse aqueuse n'exerce sur elle aucune action sensible. La potasse alcoolique l'attaque facilement : le mélange se colore et le produit nitré se transforme rapidement en *azoxybenzide bichlorée*.

Un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique concentré la transforme en deux isomères, en *benzines bichlorées binitrées*. L'acide sulfurique la dissout facilement et se combine à elle pour former l'*acide benzinosulfurique bichloré nitré*. A l'ébullition, il la détruit en dégageant de l'acide sulfureux.

Les agents réducteurs la transforment en une *aniline bichlorée*, parfaitement cristallisée, fusible à 50 degrés, distillable sans altération vers 251 degrés, et donnant avec les acides des sels bien définis, dont quelques-uns forment avec certains sels métalliques des sels doubles remarquables. Cette réduction s'opère très-bien par un mélange d'étain et d'acide chlorhydrique [*voir* p. 225, note (1)].

Benzine bichlorée binitrée (α).

Lorsqu'on fait agir pendant quelques heures, à la température de l'ébullition, un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique concentré sur la benzine bichlorée mononitrée, ou même directement sur la benzine bichlorée, la substitution d'une seconde molécule nitreuse s'effectue, et il se forme simultanément deux composés isomères présentant la composition de la benzine bichlorée binitrée, $C^{12}H^2Cl^2(AzO^4)^2$. La réaction terminée, on isole les composés formés en versant dans l'eau la masse liquide : les acides se dissolvent, tandis qu'un corps huileux gagne le fond du vase, où il ne tarde pas à se solidifier par le refroi-

dissement. On fait subir à ce corps le traitement que nous avons indiqué précédemment pour les composés analogues : on le sépare de la liqueur acide qui le surnage, on le lave à l'eau, puis on le fond et on l'agite sous une solution alcaline étendue; enfin on le lave à l'eau pure. Il ne reste plus alors qu'à séparer les deux isomères qui, mélangés, le constituent. Cette séparation est assez difficile, les deux benzines bichlorées binitrées se conduisant presque de la même manière avec les dissolvants. On n'arrive au résultat cherché que par des traitements très-longtemps répétés.

Si l'on dissout le mélange dans l'alcool bouillant, on obtient par le refroidissement une cristallisation confuse, en forme de choux-fleurs. Celle-ci présente, à première vue, une apparence assez homogène; mais, en l'examinant avec soin, on y reconnaît la présence de deux sortes de cristaux, dont les uns, plus abondants, semblent former une concrétion mamelonnée, tandis que les autres, en fines aiguilles, se trouvent disséminés dans les intervalles que laissent les premiers. Pour les séparer, on se fonde sur ce que le second, celui qui cristallise en fines aiguilles, est un peu plus soluble dans l'alcool froid que son isomère. Distillant donc l'alcool dans lequel tous deux ont cristallisé, on s'en sert, d'abord pour faire subir au produit deux ou trois lixiviations à la température de 20 ou 25 degrés, puis pour le faire cristalliser un grand nombre de fois. On a soin, à chaque distillation, de recueillir les matières dont le dissolvant s'est chargé; ces matières étant, en grande partie, l'isomère plus soluble, on les met à part. Après dix ou douze traitements, les cristaux peu solubles à froid perdent l'apparence spéciale qu'ils avaient d'abord, deviennent plus nets et constituent de petites lamelles nacrées. A un certain moment, leur température de fusion cesse de s'élever : ces cristaux sont alors de la benzine bichlorée binitrée (α) pure. On les égoutte, on les essore en les exprimant entre des feuilles de papier buvard, et on les sèche.

Ils m'ont fourni à l'analyse les résultats suivants :

I... 0,3855 de matière ont donné 0,4259 C^2O^4 et 0,0402 H^2O^2
II.. 0,4935 » » 0,6030 AgCl
III. 0,2970 » » 30,7 centimètres cubes d'azote humide, mesuré à la température de 15 degrés et sous la pression $0^m,7615$ (corrigée).

En centièmes :

	$C^{12}H^2Cl^2(AzO^4)^2$.	I.	II.	III.
C...........	30,38	30,13	»	»
H...........	0,84	1,16	»	»
Cl..........	29,96	»	30,23	»
Az..........	11,82	»	»	12,13
O...........	27,00	»	»	»
	100,00			

Ces cristaux sont presque incolores, à peine teintés d'une nuance jaune très-claire. Leur odeur, désagréable, mais peu prononcée à froid, devient piquante et insupportable lorsqu'on les chauffe.

Ils fondent à 87 degrés, en donnant un liquide limpide, susceptible d'une surfusion très-marquée, solidifiable à une température à peine inférieure à 87 degrés, lorsqu'on le met en contact avec des cristaux. Ce liquide bout à 312 degrés et distille en s'altérant un peu. Fondus, puis solidifiés en une masse compacte, ils ont, à 16 degrés, une densité égale à 1,7103. Ils sont insolubles dans l'eau, presque insolubles dans l'alcool froid, beaucoup plus solubles dans l'alcool bouillant. L'éther, le sulfure de carbone, la benzine, etc., les dissolvent en abondance.

L'acide sulfurique concentré dissout à chaud la benzine bichlorée binitrée (α), et se combine à elle pour donner un *acide benzinosulfurique bichloré binitré,* dont le sel de baryte cristallise assez facilement. L'acide nitrique ne l'attaque pas, même lorsqu'il est additionné d'acide sulfurique

concentré. La potasse aqueuse ne l'attaque pas non plus. La potasse alcoolique la détruit rapidement en donnant des produits cristallisés aussi remarquables au point de vue de leurs propriétés physiques qu'au point de vue théorique, et sur lesquels je reviendrai. Les agents réducteurs, et spécialement l'étain et l'acide chlorhydrique, la transforment en *aniline bichlorée nitrée* (α) [*voir* p. 225, note (1)].

Benzine bichlorée binitrée (β).

On retire ce corps des produits plus solubles, que l'on met à part pendant les traitements alcooliques destinés à purifier son isomère (α). A cet effet, on liquéfie ces produits, qui conservent longtemps l'état liquide par surfusion, et on les lessive à l'alcool froid. Ce véhicule dissout l'isomère (β) et laisse bientôt à l'état solide une assez grande quantité de l'isomère (α). On retrouve le premier en distillant les liqueurs provenant des lavages. Pour isoler la benzine bichlorée binitrée (β) dans le résidu que l'alcool abandonne à la distillation, on profite de ce fait, qu'un mélange des deux isomères, surtout lorsqu'il est peu riche en composé (α), reste liquide beaucoup au-dessous de la température de fusion des corps mélangés. Si donc on dissout dans l'alcool chaud le résidu en question, on voit cristalliser par le refroidissement de longues aiguilles de benzine bichlorée binitrée (β), tandis qu'un corps huileux se précipite. On décante les liquides et on égoutte les cristaux. Des premiers on peut, en recommençant plusieurs fois le traitement qui précède, retirer une deuxième dose de cristaux, puis une troisième. Quant au composé cristallisé ainsi obtenu, on l'essore et on le purifie complétement par de nouvelles cristallisations dans l'alcool, répétées jusqu'à ce que le point de fusion ne varie plus.

Il m'a donné à l'analyse les résultats suivants :

I... 0,3515 de matière ont donné 0,3864 C^2O^4 et 0,0370 H^2O^2
II.. 0,2236 » » 0,2690 AgCl
III. 0,3060 » » 30,6 centimètres cubes d'azote humide, mesuré à la température de 16 degrés et sous la pression $0^m,7616$ (corrigée).

En centièmes :

	$C^{12}H^2Cl^2(AzO^4)^2$.	I.	II.	III.
C..........	30,38	29,98	»	»
H...........	0,84	1,17	»	»
Cl..........	29,96	»	29,76	»
Az..........	11,82	»	»	11,73
O...........	27,00	»	»	»
	100,00			

La benzine bichlorée binitrée (β) cristallise beaucoup plus facilement que son isomère, et sous une forme plus nette, que cependant je n'ai pu encore déterminer. Elle est presque incolore lorsqu'elle est pure.

Elle fond à 107 degrés et bout à 318 degrés, en s'altérant légèrement. Fondue, puis solidifiée en masse compacte, elle présente, à 16 degrés, une densité égale à 1,6945. Elle est, comme je l'ai déjà dit, un peu plus soluble dans l'alcool froid que son isomère; elle se conduit d'ailleurs, comme celui-ci, avec les dissolvants. Ces propriétés présentent, avec celles de la benzine bichlorée binitrée (α), des différences tellement tranchées, que l'isomérie des deux dérivés ne saurait être mise en doute.

Avec les réactifs, la benzine bichlorée binitrée (β) donne lieu aux mêmes réactions que son isomère : elle se combine à chaud avec l'acide sulfurique concentré, en formant un *acide benzinosulfurique bichloré binitré*, probablement isomérique avec celui que donne son isomère dans les mêmes conditions; elle n'est pas attaquée par l'acide nitrique fumant, ni par le mélange d'acides nitrique et sulfurique, non plus que par la potasse en solution aqueuse;

elle donne lieu, avec la potasse alcoolique, à la production de composés très-beaux, plus ou moins analogues à l'azoxybenzide; enfin, elle est transformée par les agents réducteurs en *aniline bichlorée nitrée* (β) [*voir* p. 225, note (¹)].

III. — *Benzine trichlorée.*

Préparation. — Ce corps est assez difficile à obtenir parfaitement pur; sa préparation exige de grandes précautions et ne doit être faite qu'avec de la benzine qui soit elle-même parfaitement pure.

On peut, pour le préparer, faire passer du chlore dans de la benzine additionnée d'iode, jusqu'à ce que la masse soit arrivée à la liquéfaction qui correspond à sa prédominance dans le produit (p. 207). A ce moment, dans le mélange refroidi, on sépare le liquide à mesure qu'il se forme; il est constitué en grande partie par de la benzine trichlorée. Cependant, en opérant ainsi, il est très-difficile de la purifier complétement, à cause d'une petite quantité de benzine monochlorée qu'elle renferme et qui maintient liquides les corps cristallisables.

Il est préférable d'agir sur de la benzine bichlorée déjà purifiée, qui s'obtient d'ailleurs très-facilement; on simplifie ainsi la composition du mélange, et on peut dès lors séparer plus aisément les corps qui s'y trouvent.

Quoi qu'il en soit, toute la masse étant liquéfiée par l'action du chlore, on suit pour la purification une méthode analogue à celle que j'ai indiquée pour la benzine monochlorée. Préalablement, par des lavages à l'eau alcaline, on prive le produit de l'iode, du chlore et de l'acide chlorhydrique qu'il renferme.

On fractionne d'abord de 10 en 10 degrés, en ayant soin, entre chaque distillation, de refroidir le liquide et de séparer les cristaux qui se forment; de cette manière, ce qui passait primitivement vers 185 degrés se scinde en benzine bichlorée solide et en un liquide dont le point d'ébullition

s'élève rapidement vers 200 degrés. Par un traitement du même genre, ce qui bouillait au-dessus de 220 degrés abandonne des cristaux de benzine quadrichlorée, tandis que le point d'ébullition de la partie liquide s'abaisse vers 215 degrés. Après quelques opérations semblables, tout le liquide distille entre 200 et 210 degrés; on fractionne alors de 2 en 2 degrés, puis de degré en degré, un certain nombre de fois, et presque tout finit par passer dans le voisinage de 206 degrés. A ce moment, on refroidit dans l'eau glacée le produit liquide, et, après en avoir solidifié séparément une petite portion dans un mélange réfrigérant, on projette dans la masse quelques-uns des cristaux obtenus. On ne tarde pas alors à voir se former des cristaux volumineux qui se groupent en faisceaux et augmentent rapidement. Quand la quantité du corps solide cesse de s'accroître, on sépare le liquide qui le baigne. On distille celui-ci et on trouve que son point d'ébullition s'est légèrement modifié. Après l'avoir fractionné comme précédemment, on fait subir le même traitement à ce qui passe à 206 degrés : on obtient ainsi une nouvelle dose de cristaux. En continuant de la même manière, on arrive à séparer à l'état cristallisé presque tous les produits et à ne laisser que des quantités presque insignifiantes de mélange, si toutefois, je le répète, la benzine employée était parfaitement pure. Cette dernière condition est indispensable; si elle n'est pas observée, il est très-difficile d'obtenir la benzine trichlorée cristallisée, des traces de corps étrangers suffisant pour la maintenir liquide.

Pour terminer la purification des cristaux, on les réunit, on les fait fondre, puis cristalliser de nouveau, et enfin on les égoutte. En répétant un certain nombre de fois ces opérations, on arrive à les obtenir tout à fait purs. En été, cette purification est assez pénible; elle exige l'emploi d'une grande quantité de glace, la benzine trichlorée fondant à 17 degrés quand elle est pure, et à une température

beaucoup plus basse dès qu'elle est souillée de traces de matières étrangères.

Ce corps m'a donné à l'analyse les chiffres suivants :

I.	0,3004 de matière ont fourni	$0,4352\ C^2O^4$	et	$0,0499\ H^2O^2$
II.	0,2458 »	0,3568 »		0,0395 »
III.	0,2331 »	0,5519 AgCl		
IV.	0,2588 »	0,6116 »		

En centièmes :

	$C^{12}H^3Cl^3$.	I.	II.	III.	IV.
C........	39,67	39,51	39,59	»	»
H........	1,65	1,85	1,79	»	»
Cl.......	58,68	»	»	58,58	58,47
	100,00				

Propriétés physiques. — La benzine trichlorée forme des gros cristaux qui paraissent dériver du prisme rhomboïdal droit. Je n'ai pu jusqu'ici en faire la détermination, à cause de la température très-basse à laquelle ils fondent. Il me semble néanmoins qu'en profitant des temps froids de l'hiver, je pourrai les mesurer.

Ces cristaux sont incolores et limpides. Ils ont une odeur assez forte, mais moins prononcée cependant que celle des dérivés chlorés précédents. Cette odeur n'est pas désagréable.

Ils fondent à 17 degrés et donnent lieu assez fréquemment, lorsqu'ils sont fondus, au phénomène de la surfusion.

La benzine trichlorée bout à 206 degrés. Elle distille sans altération.

J'ai déterminé sa densité à diverses températures; j'ai trouvé les valeurs suivantes :

Densité à + 10°	= 1,5740	(cristaux)
10°	= 1,4658	(liquide par surfusion)
26°	= 1,4460	(liquide)
56°	= 1,4111	»
196°	= 1,2427	»

Ces chiffres correspondent à une dilatation sensiblement régulière, dont le coefficient moyen est 0,000989. Par la détermination graphique antérieurement indiquée, ils conduisent à admettre 1,457 pour densité au point de fusion, et 1,227 pour densité au point d'ébullition. Evidemment on ne saurait prétendre, ainsi que je l'ai reconnu, que cette méthode graphique présente une exactitude très-grande, les propriétés physiques des corps variant souvent beaucoup dans le voisinage du point de fusion. Cependant je profiterai d'une particularité des chiffres que je viens de citer pour montrer que les résultats que j'avance ne sauraient s'écarter beaucoup de la vérité, au moins dans la limite des approximations que je considère. J'ai pu, en effet, déterminer la densité de la benzine trichlorée liquide à une température inférieure à celle de sa solidification, c'est-à-dire liquide par surfusion. La valeur que j'ai obtenue ainsi se trouve correspondre précisément à celle à laquelle on arrive par la méthode graphique en question. On est donc tout au moins fondé à conclure que, pour la benzine trichlorée, seul corps avec lequel cette vérification ait été faite, la valeur admise comme densité au point de fusion est très-sensiblement exacte.

La benzine trichlorée est insoluble dans l'eau; elle est au contraire soluble dans l'alcool, la benzine, le sulfure de carbone, le pétrole, l'éther, etc.

Elle donne lieu, lorsqu'on la mélange avec la benzine bichlorée, à un phénomène que l'on observe également avec d'autres mélanges de composés chlorés de la benzine, mais qui, dans le cas présent, est extrêmement marqué. La benzine bichlorée fond à 53 degrés et la benzine trichlorée à 17. Or, si l'on mélange entre eux ces deux corps solides et parfaitement cristallisés, et si on les fond, le liquide produit ne se solidifie pas par le refroidissement; il en cristallise une fraction, tandis que la plus grande partie reste à l'état liquide. A 10 degrés, un mélange à

équivalents égaux est entièrement liquide; à une température plus basse, vers zéro, une partie de la benzine bichlorée se solidifie; mais ce n'est qu'à plusieurs degrés au-dessous de zéro, c'est-à-dire à plus de 20 degrés au-dessous de la température de fusion du plus fusible des deux corps, que la solidification devient complète.

On a déjà signalé d'autres faits du même genre, notamment pour différents corps gras. J'en ai observé, je le répète, de semblables, plus ou moins marqués, avec presque tous les dérivés que j'étudie dans ce Mémoire.

Propriétés chimiques. — La benzine trichlorée brûle dans l'air avec une flamme fuligineuse bordée de vert. Elle a une grande stabilité et n'est attaquée que par fort peu de réactifs.

Une solution aqueuse de potasse ou de soude n'exerce sur elle, même à chaud, aucune action. La potasse alcoolique, chauffée avec elle dans des tubes scellés, à une haute température, ne lui enlève pas de chlore. On peut la distiller sur de la baryte caustique sans qu'elle soit attaquée.

A froid, l'acide sulfurique concentré n'exerce sur elle aucune action; à chaud, il la dissout. Maintenue pendant quelque temps en contact avec cet acide à une température voisine de l'ébullition, la benzine trichlorée forme un acide conjugué, l'*acide benzinosulfurique trichloré*, $C^{12}H^{2}Cl^{3}O, HO, S^{2}O^{4}$. Cet acide est cristallisé à la température ordinaire. Il s'obtient en précipitant par l'eau la liqueur sulfurique dans laquelle on l'a produit. On le purifie par des cristallisations dans l'eau bouillante. Il forme un sel de baryte également cristallisé. Je le décrirai ailleurs.

L'action de l'acide nitrique sur la benzine trichlorée offre une particularité assez remarquable, que j'ai citée déjà. L'acide nitrique ordinaire ne l'attaque pas. L'acide nitrique fumant exerce sur elle, à froid, une action extrêmement différente, suivant son état de pureté. La benzine

trichlorée pure et cristallisable à 17 degrés est attaquée à froid par l'acide nitrique fumant; le mélange des deux corps s'échauffe spontanément : en quelques instants tout le composé chloré a fixé une molécule nitreuse et a été transformé en *benzine trichlorée nitrée*. Dès que la benzine trichlorée est mélangée d'autres produits, même en assez petite quantité pour ne faire varier que très-peu son point d'ébullition, et de produits attaquables eux-mêmes par l'acide nitrique fumant, elle résiste énergiquement à l'action de l'acide, et peut rester en contact avec lui pendant plusieurs heures sans être attaquée d'une manière sensible. C'est ainsi que la benzine trichlorée de Mitscherlich, dont il sera question plus loin, et qui est assez impure, a été décrite par Mitscherlich et par Laurent comme inattaquable par l'acide nitrique. C'est ainsi encore que j'ai pu arriver à une conclusion du même ordre au commencement de mes recherches, alors que je n'étais pas encore parvenu à purifier complétement mon produit. En résumé, tandis que le composé parfaitement pur se transforme, à froid, presque instantanément au contact de l'acide nitrique, il faut au contraire prolonger pendant fort longtemps l'action de ce réactif bouillant sur le composé impur pour arriver au même résultat. Ce fait montre d'une manière extrêmement nette les différences énormes que l'on peut constater dans l'action des réactifs sur les composés organiques, suivant que ceux-ci sont parfaitement purs ou souillés de matières étrangères (p. 249).

Un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique concentré transforme la benzine trichlorée en un composé binitré, $C^{12}HCl^{3}(AzO^{4})^{2}$.

Le chlore n'exerce sur la benzine trichlorée aucune action dans l'obscurité ou à la lumière diffuse. Au soleil, il s'unit à elle lentement, en donnant des composés d'addition sur lesquels je reviendrai (Chapitre III).

Le brome, dans les mêmes conditions, produit des bromures cristallisés.

Identité de la benzine trichlorée de Mitscherlich et de la benzine trichlorée A.

Mitscherlich, en décomposant par la potasse alcoolique le trichlorure de benzine, $C^{12}H^6Cl^6$, a obtenu un corps présentant la composition $C^{12}H^3Cl^3$. M. Peligot et Laurent sont arrivés au même résultat. Il est naturel de se demander quelles relations existent entre ces deux benzines trichlorées qui, préparées par des méthodes différentes, peuvent, *à priori*, être isomères (p. 199).

Or, le composé de Mitscherlich est liquide à zéro et bout à 210 degrés; le mien est solide à zéro, est fusible à 17 degrés et distille à 206. Ces deux corps paraissent donc au premier abord isomères.

J'ai pensé qu'il était utile de pousser plus loin la comparaison, et de rechercher soigneusement si les différences qui les séparent sont permanentes et ne tiennent pas à un manque de pureté de l'un d'eux. Je rapporterai ici les expériences que j'ai faites sur ce sujet, et qui me portent à regarder comme extrêmement probable l'identité des deux corps en question.

Tout d'abord, les différences que je viens de signaler ne sont pas permanentes, le produit préparé suivant la méthode indiquée par Mitscherlich étant fort impur. Je me suis assuré, en effet, que les chlorures de benzine, en se dédoublant sous l'influence de la potasse alcoolique, donnent des phénols chlorés en même temps que des benzines chlorées, et cela en proportion assez considérable pour que j'aie pu isoler une quantité notable de ces composés. Dans une expérience faite, il est vrai, avec un produit brut, dans le but d'augmenter autant que possible l'impureté et de pouvoir plus facilement reconnaître la nature de celle-ci, j'ai pu recueillir plusieurs grammes de phénol trichloré cristallisé et doué de toutes les propriétés qui le caractérisent : sel ammoniacal cristallisé, sel de cuivre cristallisé,

point de fusion, point d'ébullition, etc. Je ne saurais expliquer l'origine de ce corps, dire quelle est la réaction qui lui donne naissance; actuellement, je me borne à signaler sa présence dans le produit de Mitscherlich.

D'autre part, lorsqu'on refroidit à zéro le composé liquide de Mitscherlich, il reste liquide; mais vers — 10 ou — 15 degrés il se solidifie, et, à ce moment, un thermomètre, qu'on a plongé dans la masse, remonte à une température supérieure à zéro. J'ai pris quelques cristaux ainsi obtenus et je les ai ajoutés à la masse refroidie à zéro; j'ai vu alors une grande quantité de cristaux se former. Ayant séparé le liquide qui les surnage et les ayant égouttés, je les ai fait fondre, puis cristalliser une seconde fois de la même manière, puis une troisième, et ainsi de suite. Après un certain nombre d'opérations, j'ai obtenu des cristaux fusibles à + 11 degrés, température qui s'éloigne peu de 17 degrés, point de fusion du composé que j'ai décrit. Le manque de matière première m'a empêché de pousser plus loin la purification.

Or, le point d'ébullition du liquide ainsi purifié s'est, comme le point de fusion, rapproché de celui de la benzine trichlorée obtenue par l'action du chlorure d'iode sur la benzine. De plus, ce liquide s'attaque beaucoup plus facilement par l'acide nitrique après la purification qu'avant. Les différences que l'on observe entre les deux corps sont dès lors assez faibles pour qu'on soit porté à croire à leur identité, d'autant plus que l'un des deux n'est pas encore parfaitement pur, et que son mode de production s'oppose à ce qu'on puisse aisément en obtenir une quantité suffisante pour arriver à une purification parfaite.

Un autre ordre de faits vient d'ailleurs appuyer cette conclusion : la benzine trichlorée de Mitscherlich donne, lorsqu'on la traite par l'acide nitrique fumant, un composé nitré $C^{12}H^{2}Cl^{3}(AzO^{4})$, identique avec celui que fournit dans les mêmes conditions la benzine trichlorée A, c'est-

à-dire avec celui que je décris ci-dessous. Tout au moins n'ai-je pu trouver entre ces deux corps la plus petite différence : tous deux fondent à 57 degrés, tous deux ont la même forme cristalline, tous deux donnent des anilines trichlorées identiques, tous deux enfin se transforment, sous l'influence d'un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique concentré, en des produits binitrés qui sont également identiques de part et d'autre, et qui donnent des anilines trichlorées nitrées entre lesquelles je n'ai observé aucune différence.

Benzine trichlorée mononitrée.

Ce composé peut être obtenu en mettant en contact, à froid, la benzine trichlorée pure et cristallisable avec de l'acide nitrique fumant. J'ai dit plus haut dans quelles conditions a lieu la réaction. À l'ébullition, la combinaison se produit rapidement. Mais si la benzine trichlorée n'est pas d'une pureté parfaite, l'action est peu marquée et parfois presque nulle ; il faut alors maintenir pendant longtemps le mélange à une température élevée pour obtenir une transformation complète.

Dans tous les cas, lorsque l'action est terminée, on verse dans un grand excès d'eau la liqueur acide qui tient en dissolution le composé organique. Celui-ci est immédiatement précipité. On le purifie suivant la méthode que j'ai indiquée pour les autres composés nitrés : on le sépare de l'eau acide par filtration sur un tampon de fulmicoton, on le lave à l'eau, puis à l'eau alcaline, puis de nouveau à l'eau pure ; on le sèche, et enfin on le dissout dans l'alcool bouillant. La liqueur, en se refroidissant, abandonne la benzine trichlorée nitrée sous forme de belles aiguilles. Ce composé est purifié complétement par plusieurs cristallisations.

Il m'a donné à l'analyse les chiffres suivants :

I.	0,3117 de matière ont fourni	0,3611 C^2O^4	et	0,0279 H^2O^2
II.	0,2975	»	0,3438 »	0,0300 »
III.	0,2266	»	0,4297 AgCl	
IV.	0,2108	»	0,3980 »	

En centièmes :

	$C^{12}H^2Cl^3(AzO^4)$.	I.	II.	III.	IV.
C.........	31,79	31,60	31,52	»	»
H.........	0,88	1,00	1,11	»	»
Cl.........	47,02	»	»	46,91	46,72
Az.......	6,18	»	»	»	»
O.........	14,13	»	»	»	»
	100,00				

La benzine trichlorée nitrée en solution dans l'alcool chaud se dépose sous forme d'aiguilles prismatiques très-belles et très-longues. Sa solution dans le sulfure de carbone abandonnée à l'évaporation spontanée laisse déposer des prismes rhomboïdaux obliques de 105° 30′, dans lesquels la base *p* fait avec les faces *m* et *t* (en avant) un angle de 63° 40′ : ces cristaux présentent des modifications très-inclinées sur certains angles solides.

La benzine trichlorée nitrée est légèrement colorée en jaune d'une nuance soufrée assez belle, qui, dans les échantillons très-purs, est peu marquée. Son odeur ne présente aucun caractère particulier; elle se rapproche assez de celle de la benzine bichlorée nitrée, mais elle est moins marquée que celle-ci.

Elle fond à 57 degrés en formant un liquide teinté de jaune, susceptible de surfusion et cristallisable à une température à peine inférieure à 57 degrés, lorsqu'il est en contact avec quelques cristaux. Elle bout à 288 degrés et distille sans s'altérer notablement.

Sa densité à 22 degrés est égale à 1,790.

Elle est insoluble dans l'eau et très-peu soluble dans l'alcool froid. L'alcool chaud la dissout au contraire en

assez grande quantité, moins encore cependant que l'éther, la benzine et le sulfure de carbone.

Elle brûle avec une flamme fuligineuse bordée de vert.

La potasse aqueuse ne l'attaque pas. La potasse alcoolique réagit sur elle avec énergie en la transformant, à ce qu'il semble, en *azoxybenzide trichlorée*.

L'acide nitrique fumant n'exerce sur elle aucune action. Mais un mélange de cet acide et d'acide sulfurique la transforme en benzine trichlorée binitrée $C^{12}HCl^{3}(AzO^{4})^{2}$, lorsqu'on maintient pendant quelque temps le mélange à une température élevée.

L'acide sulfurique concentré n'agit pas sur elle à froid; à chaud, il la dissout en donnant un liquide qui se colore de plus en plus et qui renferme un acide sulfo-conjugué nitro-chloré. A l'ébullition une vive réaction se déclare, de l'acide sulfureux se dégage : le composé nitré s'est transformé en une matière que l'eau précipite de la liqueur acide.

Traitée par les agents réducteurs, et en particulier par un mélange d'étain et d'acide chlorhydrique, elle se transforme en *aniline trichlorée*, $C^{12}H^{4}Cl^{3}Az$.

Ainsi que je l'ai déjà dit plus haut, cette benzine trichlorée nitrée me paraît identique avec celle que fournit la benzine trichlorée de Mitscherlich. M. Lesimple a obtenu récemment [1] ce dernier corps et l'a transformé en une aniline trichlorée. Mes résultats sont généralement conformes à ceux de ce chimiste; cependant, comme cette conformité n'est pas complète, j'ai préparé les benzines trichlorées nitrées et les anilines correspondantes qui dérivent du composé de Mitscherlich. Or, j'ai trouvé, je le répète, ces composés en tous points identiques avec les miens. Les différences me paraissent donc devoir être attribuées à l'expérimentation et non aux corps eux-mêmes.

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVII, p. 122.

J'ai d'ailleurs fait voir plus haut que le composé de Mitscherlich est un mélange et qu'il peut donner lieu à des réactions complexes. La lenteur avec laquelle se solidifie le produit nitré de M. Lesimple et son mélange avec des matières solubles dans l'eau sont des faits qui viennent confirmer cette manière de voir. Pour ce dérivé nitré, qui est d'ailleurs le seul qu'il ait décrit, M. Lesimple n'a pas donné de point de fusion; il a trouvé le point d'ébullition situé à 273°,5. Or, j'ai indiqué tout à l'heure 57 degrés comme point de fusion et 288 degrés comme point d'ébullition des deux dérivés mononitrés.

Relativement aux anilines trichlorées que j'ai également trouvées identiques, malgré que ce ne soit pas ici le lieu de traiter ce sujet, j'ajouterai que mes expériences m'ont conduit à une conclusion assez différente de celle du travail que je viens de citer. M. Lesimple, en effet, reconnaît à l'aniline trichlorée qu'il a examinée les mêmes propriétés que celles indiquées par M. Hofmann pour l'aniline trichlorée que l'on obtient par l'action du chlore sur l'aniline; c'est-à-dire qu'elle serait dépourvue de propriétés basiques ([1]). Or si, à la vérité, j'ai observé que, généralement, les sels de cette aniline sont détruits par le contact de l'eau, il n'en est pas moins vrai que quelques-uns d'entre eux peuvent être préparés : j'ai pu faire un *chlorhydrate* et un *chloroplatinate d'aniline trichlorée* très-bien cristallisés, et un *chlorure double d'aniline trichlorée et de protoxyde d'étain* également cristallisé. Je reviendrai à ce sujet dans un Mémoire sur les anilines chlorées.

Benzine trichlorée binitrée.

Ce corps s'obtient en traitant le précédent, ou même directement la benzine trichlorée, par un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique concentré, maintenu

([1]) GERHARDT, *Traité de Chimie organique*, t. III, p. 97.

à une température voisine de celle de son ébullition. Après quelques heures, l'action est terminée. On précipite par l'eau le produit organique, on le lave à l'eau, puis à la potasse en solution étendue, puis à l'eau pure, enfin on le sèche. Les lavages en séparent une matière particulière qui donne, avec la potasse, des liqueurs d'un jaune magnifique. On termine en purifiant le corps obtenu par des cristallisations dans l'alcool.

Il m'a donné à l'analyse les chiffres suivants, qui correspondent à la formule $C^{12}HCl^{3}(AzO^{4})^{2}$:

I...	0,3212 de matière ont donné	0,3098 C^2O^4	et	0,0237 H^2O^2	
II..	0,4150 »	»	0,3991 »		0,0280 »
III .	0,2020 »	»	0,0831 AgCl		
IV .	0,2235 »	»	0,0926 »		

En centièmes :

	$C^{12}HCl^{3}(AzO^{4})^{2}$	I.	II.	III.	IV.
C........	26,52	26,31	26,23	»	»
H	0,37	0,82	0,75	»	»
Cl	39,23	»	»	10,18	10,25
Az........	10,31	»	»	»	»
O.........	23,57	»	»	»	»
	100,00				

La solution alcoolique de ce corps, saturée à chaud, le dépose par le refroidissement sous forme d'aiguilles prismatiques à six pans. La solution éthérée donne, par évaporation spontanée, des cristaux limpides et très-nets qui appartiennent au système irrégulier. Assez souvent, ces cristaux sont marqués de stries profondes parallèles à la hauteur du prisme. Il sont toujours colorés d'une teinte jaune claire, et n'ont qu'une odeur peu marquée.

Ils fondent à 103°,5, en un liquide qui bout vers 335 degrés et distille en s'altérant un peu. Leur densité, déterminée à 25 degrés, est égale à 1,850. Ils sont insolubles

dans l'eau et dans l'alcool froid, solubles dans l'alcool chaud, la benzine, le sulfure de carbone, l'éther, etc.

L'acide nitrique fumant, pur ou mélangé d'acide sulfurique cencentré, n'agit plus sur la benzine trichlorée binitrée. La potasse en solution aqueuse n'exerce pas non plus sur elle d'action sensible. Au contraire, la potasse alcoolique l'attaque très-énergiquement, et produit des composés remarquables dont l'histoire se rattache à celle de l'azoxybenzide. Les agents réducteurs la transforment facilement en une base salifiable, l'*aniline trichlorée nitrée* [*voir* p. 225, note (1)].

IV. — *Benzine quadrichlorée.*

Préparation. — La benzine quadrichlorée se prépare en mettant de côté, à mesure qu'ils se forment, les cristaux que l'on obtient quand le mélange de benzines chlorées sur lequel agit le chlorure d'iode arrive à un degré de chloruration assez avancé pour qu'il bouille vers 220 degrés. On recueille ces cristaux, on les égoutte, on les fait fondre, et, après refroidissement et cristallisation, on les égoutte de nouveau; en répétant plusieurs fois cette opération et en mettant ensuite à la presse, on enlève la plus grande partie des liquides qui les souillent. Ces liquides réunis fournissent, par l'action du chlore, une nouvelle quantité de cristaux, et, après plusieurs traitements semblables, finissent par se transformer presque entièrement en produit cristallisé.

La masse solide provenant de la réunion de ces cristaux est fondue encore une fois, égouttée et exprimée à plusieurs reprises, puis divisée et exposée à l'air et à la lumière sur des doubles de papier à filtre; en même temps qu'elle s'essore, elle abandonne les traces d'iode libre qu'elle renferme et se décolore bientôt complétement. On peut, pour abréger sa purification, la distiller, et séparer ainsi la plus grande partie de ce qui passe au-dessous de 235 degrés et au-dessus de 245 degrés. Par des cristallisations dans

un mélange bouillant d'alcool et de benzine ou dans du sulfure de carbone bouillant, on l'obtient parfaitement pure sous forme de petits cristaux aiguillés.

Ces cristaux m'ont donné, à l'analyse, les résultats suivants :

I.	0,3900 de matière ont fourni	0,4733 C^2O^4	et 0,0407 H^2O^2
II.	0,3245	»	0,3907 »	0,0375 »
III.	0,2880	»	0,7647 AgCl	
IV.	0,2523	»	0,6682 »	

En centièmes :

	$C^{12}H^2Cl^4$	I.	II.	III.	IV.
C........	33,33	33,10	32,84	»	»
H........	0,93	1,16	1,28	»	»
Cl........	65,74	»	»	65,69	65,52
	100,00				

Propriétés physiques. — La solution éthérée ou sulfocarbonique de benzine quadrichlorée donne, par évaporation lente dans un matras à fond plat et à long col imparfaitement bouché, des cristaux d'une grande beauté, mais qui sont généralement maclés.

M. Des Cloizeaux a eu la bonté d'en faire l'examen. Il est arrivé au résultat suivant :

« Prisme rhomboïdal oblique de 83°43′ de dimensions indéterminées.

Angles	mesurés.	calculés.
m sur h^1	131°51′ (moy.).....	*131°51′
m sur *m* (sur h^1)..........	83.41 (moy.).....	83.43
m sur *m* (de côté).........	96.30............	96.17
m sur *m* (rentrant)	166.45	167.26

Clivage facile suivant *m*.

Plan des axes optiques oblique à l'arête *m* sur *m*.

L'existence des macles assemblées parallèlement à une face *m*, comme dans le disthène, et la prédominance d'une de ces faces, ne permettent pas d'assurer *absolument* si la forme est simplement ou

doublement oblique. C'est la presque identité des angles de h^1 avec les deux faces m de droite et de gauche (131°50′ à 131°58′ pour l'une et 131°47′ à 131°51′ pour l'autre) qui font croire à un prisme simplement oblique.

L'absence de sommets rend impossible une détermination complète. »

Ces cristaux sont limpides et incolores. Ils exhalent une odeur forte et pénétrante assez désagréable.

Ils fondent à 139 degrés et se solidifient à une température à peine inférieure. Le liquide provenant de leur fusion entre en ébullition et distille sans altération à 240 degrés.

J'ai trouvé les valeurs suivantes pour la densité de la benzine quadrichlorée mesurée à diverses températures.

Densité à +	10°	= 1,7344	(cristaux)
	149	= 1,4339	(liquide)
	179	= 1,3958	»
	230	= 1,3281	»

Ces chiffres correspondent à une dilatation sensiblement régulière. Ils donnent 1,450 pour densité à la température de fusion, 1,315 pour densité à la température d'ébullition, et 1,001001 pour coefficient de dilatation moyen.

La benzine quadrichlorée est insoluble dans l'eau et dans l'alcool froid. L'alcool bouillant n'en dissout qu'une très-petite quantité qui se dépose par le refroidissement en aiguilles extrêmement fines. Un mélange bouillant d'alcool concentré et de benzine la dissout mieux. L'éther, la benzine, le chloroforme, le sulfure de carbone la dissolvent assez bien à froid, et mieux encore à chaud.

Propriétés chimiques. — Sa vapeur brûle avec une flamme très-fuligineuse bordée de vert. C'est d'ailleurs un composé fort stable.

La potasse aqueuse ne l'attaque pas. La potasse alcoolique, même à une température élevée, n'en sépare pas trace de chlore.

L'acide nitrique fumant ne l'attaque pas notablement à froid. A l'ébullition, il la dissout et la transforme, rapidement lorsqu'elle est pure, en *benzine quadrichlorée nitrée*, $C^{12}HCl^{4}(AzO^{4})$. Lorsqu'elle est impure, lorsque, par exemple, elle n'a été purifiée que par la distillation fractionnée, elle ne s'attaque que très-difficilement, et il faut, pour la transformer complétement en composé nitré, faire usage d'un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique concentré. C'est là, on le voit, un phénomène constant pour tous les corps de cette série.

L'acide sulfurique la dissout notablement à chaud; il paraît donner avec elle un acide sulfo-conjugué.

Le chlore, même au soleil, ne s'unit à la benzine quadrichlorée qu'avec une lenteur extrême. On devait d'ailleurs penser que cette action ne pouvait être que fort peu marquée : les réactions de ce genre se produisent, en effet, dans le mélange de vapeurs et de chlore; or, le corps en question n'émet à la température ordinaire que très-peu de vapeurs.

Benzine quadrichlorée nitrée.

On prépare ce corps en maintenant pendant un certain temps, à une température voisine de l'ébullition, un mélange d'acide nitrique fumant et de benzine quadrichlorée pure. Après quelques heures de contact, tout le composé organique a fixé une molécule nitreuse, surtout si on a pris de l'acide nitrique très-concentré et en grand excès. On peut employer moins d'acide; seulement il est bon, à la fin de l'opération, d'ajouter au mélange une petite quantité d'acide sulfurique concentré pour rendre à l'acide nitrique son énergie d'action première.

Lorsque le composé organique traité n'est pas absolument pur, l'acide nitrique ne l'attaque que fort peu, comme je viens de le dire, et il faut faire usage d'un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique.

Quel que soit le procédé employé, on sépare le composé nitré de la liqueur acide en versant le mélange dans une grande quantité d'eau, et on le lave à l'eau après l'avoir recueilli par filtration sur du fulmicoton. On le traite ensuite par une solution aqueuse et étendue de potasse pour enlever l'acide en excès qu'il renferme : en chauffant jusque vers 100 degrés, la masse solide entre en fusion, la potasse dissout une matière jaunâtre qui accompagne le produit et se colore en rouge vineux extrêmement intense. Je ne saurais dire d'une manière précise quelle est la nature de la matière jaune qui donne ainsi, avec la potasse aqueuse, une coloration rouge, car je ne l'ai pas isolée; mais il me paraît que ce n'est autre chose que de la *quinone perchlorée*, $C^{12}Cl^4O^4$, qui provient de l'oxydation d'une petite quantité du composé chloré par l'acide nitrique :

$$C^{12}H^2Cl^4 + 6O = C^{12}Cl^4O^4 + H^2O^2.$$

Les deux corps, en effet, sont jaunes, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool bouillant, attaquables par la potasse aqueuse avec coloration rouge. Ce qui est certain d'ailleurs, c'est que cette réaction secondaire ne se produit que sur une très-petite portion de matière, car, dans une opération qui, d'après la théorie, devait me donner 140 grammes de benzine quadrichlorée nitrée, j'en ai obtenu 135.

La masse décolorée et séchée est traitée par l'alcool bouillant qui la dissout et la laisse cristalliser ensuite par le refroidissement. Plusieurs cristallisations successives rendent la benzine quadrichlorée nitrée parfaitement pure.

Ce corps m'a donné à l'analyse les chiffres suivants :

I.	0,2820	de matière ont fourni	0,2831	C^2O^4 et	0,0155 H^2O^2
II.	0,3740	»	0,3761	»	0,0175 »
III.	0,2061	»	0,4130 AgCl		
IV	0,2420	»	0,5308	»	

En centièmes :

	$C^{12}HCl^4(AzO^4)$.	I.	II.	III.	IV.
C........	27,59	27,38	27,43	»	»
H........	0,38	0,61	0,52	»	»
Cl........	54,41	»	»	54,39	54,27
Az.......	5,36	»	»	»	»
O........	12,26	»	»	»	»
	100,00				

Déposée de l'alcool bouillant, la benzine quadrichlorée nitrée est en grosses aiguilles striées, mais cependant déterminables. La solution sulfocarbonique de ce corps, abandonnée à une évaporation spontanée très-lente, le fournit en magnifiques cristaux limpides et très-nets dont le volume atteint parfois 2 centimètres cubes. Ces cristaux sont des prismes rhomboïdaux biobliques.

La benzine quadrichlorée nitrée est incolore et présente une odeur particulière mais peu marquée.

Elle fond à 99 degrés, en donnant un liquide susceptible de surfusion, mais se solidifiant à une température peu inférieure à 99 degrés lorsqu'il est en contact avec des cristaux. Ce liquide, chauffé, entre en ébullition et distille à 304 degrés, en s'altérant très-notablement.

Sa densité à 25 degrés est 1,744.

Elle est insoluble dans l'eau et l'alcool froid, mais, au contraire, assez soluble dans l'alcool bouillant, la benzine, le sulfure de carbone et le chloroforme.

La potasse aqueuse ne l'attaque pas sensiblement. La potasse alcoolique agit sur elle avec énergie.

L'acide nitrique concentré et bouillant ne l'attaque pas.

L'acide sulfurique la dissout un peu à chaud.

Les agents réducteurs la transforment en *aniline quadrichlorée*, $C^{12}H^3Cl^4Az$, corps qui cristallise très-facilement dans le sulfure de carbone chaud en belles aiguilles incolores et nacrées. Cette réduction s'obtient aisément en ajoutant le composé nitré à un mélange d'acide chlorhy-

drique et d'étain, chauffant pour déterminer la réaction, et précipitant la liqueur par l'eau, lorsque l'opération est terminée. Je décrirai ce corps en même temps que les autres anilines chlorées et nitrochlorées [*voir* p. 225, note (1)].

V. — *Benzine quintichlorée.*

Préparation. — La benzine quadrichlorée fondant vers 140 degrés, température à laquelle l'iode se trouve rapidement entraîné par le courant gazeux, la transformation de ce composé en benzine quintichlorée par l'action du chlorure d'iode présente quelques difficultés. On peut cependant tourner ces difficultés à l'aide d'un artifice fort simple qui consiste à opérer, non pas avec de la benzine quadrichlorée seule, mais avec un mélange assez complexe des dérivés inférieurs, lesquels, se modifiant simultanément, forment une masse beaucoup plus fusible. On rend ainsi moins difficile le traitement par le chlore.

On recueille à plusieurs reprises les produits très-fusibles qui bouillent vers 260 degrés, ainsi que les produits supérieurs, puis on leur fait subir une distillation fractionnée, en cherchant à séparer spécialement les produits de chloruration moins avancée. Les portions riches en benzine quadrichlorée sont soumises de nouveau à l'action du chlore. Le mélange de benzine quintichlorée et de benzine perchlorée qui résulte de ces opérations est traité par l'alcool bouillant, lequel dissout le premier des deux corps et laisse le second insoluble.

On peut, au préalable, séparer grossièrement les deux composés en les fondant et en les laissant refroidir dans un bain d'eau bouillante; quand le chlorure de carbone est abondant, il cristallise en lames très-grandes qu'on sépare par décantation d'un produit plus fusible et très-riche en benzine quintichlorée. Ce dernier est ensuite traité par l'alcool comme il a été dit précédemment.

Dans les deux cas, les cristaux déposés par le refroidisse-

ment de la solution alcoolique donnent, après deux ou trois cristallisations successives, de la benzine quintichlorée pure. Toutefois, il est nécessaire pour cela d'observer que l'alcool bouillant saturé de benzine quintichlorée dissout des proportions notables de benzine perchlorée : on ne doit donc pas saturer les solutions dans lesquelles on veut purifier le produit. Cette précaution gardée, on arrive plus rapidement et plus sûrement à une purification parfaite.

Les cristaux ainsi obtenus m'ont donné à l'analyse les résultats suivants :

I.	0,4320 de matière ont fourni	0,4484 C^2O^4	et 0,0272 H^2O^2
II.	0,2885 »	0,2972 »	et 0,0212 »
III.	0,3625 »	1,0387 AgCl	
IV.	0,2315 »	0,6616 »	

En centièmes :

	$C^{12}HCl^5$.	I.	II.	III.	IV.
C........	28,74	28,31	28,10	»	»
H.......	0,40	0,70	0,82	»	»
Cl.......	70,86	»	»	70,89	70,70
	100,00				

Propriétés physiques. — Les cristaux de benzine quintichlorée que l'on obtient dans l'alcool sont de fines aiguilles qui ne peuvent être déterminées. J'ai cherché à produire des cristallisations plus nettes par divers procédés et en faisant usage de dissolvants variés, sans atteindre jamais un résultat bien satisfaisant. Par évaporation lente d'une solution dans le sulfure de carbone, j'ai pu avoir des faisceaux de magnifiques aiguilles longues et nacrées, mais jamais de cristaux déterminables.

La benzine quintichlorée est incolore et possède à froid une odeur analogue à celle des composés précédents, mais moins marquée. Ses vapeurs ont au contraire une odeur extrêmement prononcée.

Elle fond à 74 degrés et se solidifie à une température à peine inférieure, lorsqu'elle est en contact avec un cristal. Sa température d'ébullition est 272 degrés. Elle distille sans altération notable, si toutefois les parois de la cornue ne sont pas surchauffées.

Sa densité, mesurée à différentes températures, m'a donné les valeurs suivantes :

Densité à +	10°	= 1,8422	(fondue, puis solidifiée)
	16,5	= 1,8342	»
	84	= 1,6091	(liquide)
	114	= 1,5732	»
	261	= 1,3824	»

Elle se dilate donc à peu près régulièrement. D'après les chiffres qui précèdent, sa densité au point de fusion serait 1,625, et sa densité au point d'ébullition, 1,369. Enfin les mêmes chiffres correspondent à un coefficient de dilatation moyen égal à 0,000944.

La benzine quintichlorée est complétement insoluble dans l'eau et presque insoluble dans l'alcool froid. L'alcool bouillant en dissout une quantité notable. L'éther, la benzine, le sulfure de carbone, le pétrole, le chloroforme et le chlorure de carbone la dissolvent abondamment.

Propriétés chimiques. — Sa vapeur brûle avec une flamme fuligineuse bordée de vert.

Elle n'est pas attaquée par la potasse alcoolique, même à une température élevée.

L'acide sulfurique la dissout sensiblement à chaud, en formant, à ce qu'il semble, un acide sulfo-conjugué.

L'acide nitrique ordinaire n'exerce sur elle aucune action. L'acide nitrique fumant la transforme en un composé fort beau, la *benzine quintichlorée nitrée.*

Le chlore et le brome n'agissent que très-lentement sur elle, même au soleil.

Benzine quintichlorée nitrée.

Ce composé, assez remarquable par sa constitution, puisqu'il n'est autre chose qu'un *nitrochlorure de carbone*, ne l'est pas moins par la beauté de ses cristaux.

Pour l'obtenir, on mélange de la benzine quintichlorée avec de l'acide nitrique fumant, et on élève la température de la masse. Le produit chloré ne tarde pas à se dissoudre, et en quelques instants la réaction est terminée. Par le refroidissement du liquide, on voit se déposer rapidement des lames cristallines hexagonales ou triangulaires fort belles. On sépare très-facilement le produit de l'acide nitrique en ajoutant de l'eau : la matière organique se précipite. On la lave à l'eau distillée, puis à l'eau alcaline bouillante : ce dernier liquide prend une coloration vineuse peu marquée, en même temps qu'un produit résinoïde jaune, qui s'était formé en petite proportion par l'action de l'acide nitrique, se trouve enlevé. On lave enfin à l'eau pure et on sèche. On purifie le produit par des cristallisations dans l'alcool bouillant pur ou mieux encore additionné de benzine.

La benzine quintichlorée nitrée ainsi obtenue m'a donné à l'analyse les résultats suivants :

I.	0,4340 de matière ont donné	0,3843 C^2O^4	et	0,0062 H^2O^2
II.	0,3508	»	0,3088 »	et 0,0038 »
III.	0,2075	»	0,5022 AgCl	
IV.	0,2315	»	0,5612 »	

En centièmes :

	$C^{12}Cl^5(AzO^4)$.	I.	II.	III.	IV.
C........	24,36	24,15	24,01	»	»
H........	0,00	0,16	0,12	»	»
Cl........	60,07	»	»	59,88	59,97
Az........	4,74	»	»	»	»
O........	10,83	»	»	»	»
	100,00				

L'alcool bouillant, en se refroidissant, laisse déposer la benzine quintichlorée nitrée sous forme d'aiguilles fines et brillantes. Le même liquide additionné de benzine la fournit en cristaux groupés en feuilles de fougère. L'évaporation lente d'une solution de ce corps dans le sulfure de carbone donne des tables fort belles et volumineuses qui dérivent d'un prisme rhomboïdal oblique.

La benzine quintichlorée nitrée est incolore et possède une odeur particulière peu prononcée.

Elle fond à 146 degrés et se solidifie à une température à peine inférieure. Elle bout vers 328 degrés et distille en s'altérant un peu, surtout si les parois de la cornue sont surchauffées.

Sa densité à 25 degrés est 1,718.

Elle est tout à fait insoluble dans l'eau et presque insoluble dans l'alcool froid. L'alcool bouillant la dissout mieux, surtout s'il est additionné de benzine. Le sulfure de carbone, la benzine, le chloroforme la dissolvent facilement.

Projetée sur une lame de platine fortement chauffée, elle fuse en donnant un abondant dépôt de charbon.

L'acide nitrique n'exerce sur elle aucune action, même à l'ébullition.

Les agents réducteurs, et notamment un mélange d'étain et d'acide chlorhydrique additionné d'alcool, la transforment en *aniline quintichlorée*, $C^{12}H^2Cl^5Az$, corps parfaitement cristallisé et d'une constitution très-remarquable [*voir* p. 225, note (1)].

VI. — *Benzine perchlorée.*

La benzine perchlorée a été découverte par M. Hugo Müller, qui l'a obtenue en traitant la benzine par le perchlorure d'antimoine (1).

---

(1) *Zeitschrift für Chemie und Pharmacie* (1864), p. 40.

Elle se prépare très-bien et en grande abondance par l'action prolongée du chlorure d'iode, surtout si l'on utilise les résidus de chloruration avancée que l'on sépare dans la préparation de la benzine quintichlorée. Il suffit, en effet, d'enlever à ces résidus les produits chlorés inférieurs qu'ils renferment. Pour cela, on les liquéfie par la chaleur et on les verse en filet mince dans de l'alcool bouillant que l'on a soin d'agiter : la benzine quintichlorée se dissout et la benzine perchlorée se sépare sous forme pulvérulente. Le produit solide, recueilli sur un filtre, est lavé à l'alcool bouillant. On le purifie complétement par des cristallisations dans un mélange d'alcool et de benzine, dans du pétrole, ou mieux encore dans du sulfure de carbone.

L'identité du chlorure de carbone ainsi obtenu avec celui que donne l'action directe du perchlorure d'antimoine sur la benzine, ayant été constatée, j'ai pu encore simplifier cette préparatiou. Il suffit, en effet, de traiter les résidus des opérations précédentes, les mélanges que l'on n'a pu séparer, par du perchlorure d'antimoine, pour que toutes les benzines chlorées qui les composent soient transformées en benzine perchlorée. La masse est ensuite lessivée plusieurs fois à l'acide chlorhydrique pour enlever les composés métalliques, puis lavée à l'eau et séchée. On la purifie enfin comme je l'ai indiqué tout à l'heure.

La benzine perchlorée m'a donné à l'analyse les chiffres suivants [1] :

I.	0,5449	de matière ont fourni	0,4825	C^2O^4	et	0,0045	H^2O^2
II.	0,4846	»	0,4268	»	et	0,0057	»
III.	0,2797	»	0,8444	AgCl			
IV.	0,2295	»	0;6938	»			

[1] Je ferai observer ici que toujours les analyses de chlorures de carbone m'ont donné pour le carbone des chiffres notablement trop faibles, alors même que les dosages de chlore venaient affirmer la pureté des composés.

En centièmes :

	$C^{12}Cl^6$.	I.	II.	III.	IV.
C........	25,26	24,15	24,02	»	»
H.......	0,00	0,09	0,13	»	»
Cl.......	74,74	»	»	74,69	74,79
	100,00				

Cristallisée dans un mélange d'alcool et de benzine, la benzine perchlorée constitue des aiguilles brillantes longues et très-fines. Dans le pétrole et le sulfure de carbone, par évaporation lente, on obtient des cristaux un peu plus épais, mais cependant trop fins encore pour être étudiés. J'ai réussi à préparer des cristaux déterminables, en employant la méthode que MM. Deville et Debray ont suivie pour un certain nombre de substances minérales : j'ai introduit dans un matras du sulfure de carbone, et une quantité de benzine perchlorée plus grande que celle qui pouvait entrer en solution, puis j'ai abandonné le matras fermé dans un endroit où il était soumis à des variations de température fréquentes. Après un temps considérable j'ai pu recueillir quelques cristaux plus volumineux, mais qui, à la vérité, sont presque tous accolés plusieurs ensemble, ce qui nuit à la facilité de leur étude.

Ces cristaux dérivent d'un prisme rhomboïdal droit.

Sublimée, la benzine perchlorée se présente d'ordinaire sous la forme d'aiguilles minces groupées en feuilles de fougère.

Elle est incolore et possède une odeur très-faible qui rappelle un peu celle de certains corps gras; cette odeur devient, au contraire, forte et désagréable lorsque le corps est réduit en vapeurs.

La benzine perchlorée fond à 220 degrés d'après M. Hugo Müller. Ce chiffre est très-sensiblement trop faible; d'après mes expériences, on doit admettre celui de 226 degrés. Son

point d'ébullition mesuré avec un thermomètre à mercure est 326 degrés; j'avais donné précédemment 317 degrés, mais ce chiffre est trop faible. Avec le thermomètre à air de M. Berthelot on trouve une température un peu plus élevée encore, 332 degrés. Elle distille sans altération, si les parois de la cornue ne sont pas surchauffées; dans le cas contraire, elle s'altère légèrement.

Un grand nombre de tentatives pour déterminer sa densité à la température ordinaire, à l'état de cristaux, ne m'ont donné que des résultats très-peu concordants : il est extrêmement difficile d'enlever l'air qui reste adhérent aux cristaux quand on les plonge dans l'eau. Des déterminations du même ordre pour le corps liquide m'ont conduit aux valeurs suivantes :

Densité à 236° = 1,5691
266° = 1,5191
306° = 1,4624

Ce qui donne 1,585 et 1,423 comme densités calculées aux points de fusion et d'ébullition; et 0,001106 comme coefficient de dilatation moyen, à l'état liquide.

La benzine perchlorée est absolument insoluble dans l'eau et presque insoluble dans l'alcool froid ou chaud. L'éther, la benzine, le sulfure de carbone, le chloroforme et le perchlorure de carbone la dissolvent notablement, surtout à chaud.

Un fragment introduit dans une flamme de gaz, brûle avec dépôt de charbon, en colorant les bords de la flamme en vert.

C'est un corps d'une stabilité très-grande : les acides concentrés n'exercent sur lui aucune action; la potasse, même en solution alcoolique, ne l'attaque pas à l'ébullition. Le chlore et le brome ne donnent avec lui, au soleil, aucun composé d'addition.

Le potassium brûle dans sa vapeur en donnant du chlorure de potassium et un dépôt de charbon.

Dans des recherches faites en commun avec M. Berthelot, nous avons établi l'identité de la benzine perchlorée avec le chlorure de carbone connu depuis longtemps sous le nom de *chlorure de Julin* (¹).

CHAPITRE III.

CHLORURES DE BENZINE ET DE BENZINES CHLORÉES (²).

I. — *Chlorures de benzine.*

J'ai déjà dit précédemment, à propos des méthodes de préparation (p. 202), que, lorsqu'on fait agir le chlore sur la benzine au soleil, il se forme plusieurs composés d'addition, mais qu'un seul se produit en quantité suffisante pour qu'on puisse l'isoler et l'étudier : c'est le trichlorure de benzine, $C^{12}H^6Cl^6$, qu'a décrit Mitscherlich.

A chaud, on n'obtient pas un résultat qui diffère notablement du précédent, ainsi que l'a vu M. Lesimple (³).

Enfin, dans la vapeur surchauffée, la réaction donne fort peu de produit (p. 202).

Le procédé de préparation des chlorures de benzine qui donne les meilleurs résultats est celui de M. Church (⁴); il consiste à faire agir sur la benzine le chlore naissant que fournit un mélange de bichromate de potasse et d'acide chlorhydrique. J'ai constaté qu'on peut ainsi obtenir la

(¹) Ces recherches sont exposées dans un Mémoire inséré aux *Annales* immédiatement après celui-ci.

(²) Je veux résumer dans ce Chapitre et dans le suivant diverses recherches qui font suite aux précédentes. Ces recherches sont encore incomplètes; je désire cependant faire connaître quelques-uns des faits qu'elles m'ont amené à connaître, ces faits me paraissant acquérir un certain intérêt de leur rapprochement avec ceux qui ont été rapportés plus haut. Je continue d'ailleurs cette étude.

(³) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVII, p. 122.

(⁴) *Bulletin de la Société Chimique* (1863), p. 460.

série complète des chlorures :

$$C^{12}H^6, Cl^2,$$
$$C^{12}H^6, Cl^4,$$
$$C^{12}H^6, Cl^6,$$
$$C^{12}H^6, Cl^8.$$

J'ai isolé les premiers termes de cette série; mais, comme leur étude n'est pas terminée, je me borne actuellement à mentionner que le dédoublement de ces corps par une distillation sur la baryte ou la chaux caustiques donne des benzines chlorées qui me paraissent, à premier examen, identiques avec celles de la série A. Il est certain que des recherches attentives sont indispensables pour juger une question aussi délicate; ce n'est donc qu'avec réserve que j'indique ce premier résultat.

II. — *Chlorures de benzine monochlorée.*

Lorsque, dans un flacon de verre incolore plein de chlore sec, on verse une certaine quantité de benzine monochlorée et qu'on expose le tout au soleil, le vase se remplit aussitôt d'épaisses vapeurs blanches, un dégagement notable de chaleur se produit, et le chlore se trouve assez rapidement absorbé, surtout si l'on a soin de promener fréquemment le liquide sur les parois du flacon, de manière à faciliter la volatilisation. Quand la benzine monochlorée a été ajoutée en excès, tout le gaz a bientôt disparu, et le produit de la réaction est un liquide huileux et épais. Quand, au contraire, c'est le chlore qui domine, en même temps que ce gaz disparaît, de l'acide chorhydrique prend naissance, indiquant nettement qu'une substitution se produit; lorsque l'action est terminée, on observe, comme dans le cas précédent, un liquide huileux et épais, mais il est ici mélangé d'un corps cristallisé. Les deux produits possèdent une odeur toute particulière, extrêmement pénétrante et tenace, qui rappelle celle des moisissures. A l'aide d'un

peu d'alcool, on les enlève très-bien du flacon dans lequel on les a formés.

Le premier, c'est-à-dire le produit de la réaction du chlore sur la benzine monochlorée, sans excès de chlore, est, ainsi que le prouveront les expériences suivantes, un mélange de quatre combinaisons :

$$C^{12}H^5Cl, Cl^2,$$
$$C^{12}H^5Cl, Cl^4,$$
$$C^{12}H^5Cl, Cl^6,$$
$$C^{12}H^5Cl, Cl^8.$$

Ces composés résultent de l'addition du chlore à la benzine monochlorée.

Le second produit, c'est-à-dire celui de la réaction du chlore sur la benzine monochlorée, avec excès de chlore, renferme, en outre des composés ci-dessus, les corps qui en dérivent par substitution du chlore à l'hydrogène, tels que les suivants :

$$C^{12}(H^4Cl)Cl, Cl^2,$$
$$C^{12}(H^4Cl)Cl, Cl^4,$$
$$C^{12}(H^4Cl)Cl, Cl^6,$$
$$C^{12}(H^4Cl)Cl, Cl^8,$$

et peut-être d'autres encore provenant de substitutions plus avancées.

Ayant entrepris mes recherches avec cette idée préconçue que des produits d'addition tels que ceux que j'ai cités en premier lieu devaient être cristallisés, idée tirée de l'analogie du chlorure de benzine de Mitscherlich, $C^{12}H^6Cl^6$, j'ai, pour obtenir des corps de ce genre, ajouté un grand excès de chlore, de telle sorte que les matériaux qui m'ont servi pour les expériences dont je rends compte appartenaient à ce second ordre de réactions : ils étaient tous riches en produits de chloruration avancée et en produits mixtes d'addition et de substitution.

J'ai commencé par séparer les cristaux en recueillant

ceux-ci et en les égouttant sur un entonnoir, puis en les lavant avec de l'alcool froid. La partie huileuse que l'on isole ainsi est, comme je l'ai dit, très-épaisse ; elle est également très-dense. La chaleur l'altère facilement ; lorsqu'on cherche à la distiller, elle se détruit en donnant de l'acide chlorhydrique et des benzines chlorées. La potasse alcoolique détermine son dédoublement dans le même sens. Refroidie dans le voisinage de zéro, elle ne se solidifie pas, même après un temps assez long.

N'ayant pas à ma disposition, au moment où j'ai fait mes recherches, une quantité suffisante de ce produit pour chercher une méthode de séparation des diverses substances qui le composent, j'ai dû remettre à une époque plus favorable l'étude de ce côté de la question, et je me suis borné à isoler les benzines chlorées qu'engendre la potasse alcoolique en réagissant sur le mélange. L'étude de ces benzines chlorées, qui fait l'objet du Chapitre IV, montrera, je pense, que l'existence des corps dont je viens de parler peut être considérée comme parfaitement démontrée.

J'ajouterai que la benzine monochlorée, traitée par le chromate de potasse et l'acide chlorhydrique, donne, comme la benzine, mais moins facilement, des composés d'addition.

III. — *Chlorures de benzine bichlorée.*

J'ai dit plus haut que le chlore réagit au soleil sur la benzine bichlorée A, en formant, d'abord des produits liquides, puis, lorsque le chlore est en plus grande proportion, des produits cristallisés. J'ai ajouté que les corps qui prennent naissance dans cette réaction sont des composés d'addition, des chlorures de benzine bichlorée :

$$C^{12}H^4Cl^2, Cl^2,$$
$$C^{12}H^4Cl^2, Cl^4,$$
$$C^{12}H^4Cl^2, Cl^6,$$
$$C^{12}H^4Cl^2, Cl^8.$$

Ces chlorures se forment assez lentement; j'ai réussi cependant à les préparer en quantité suffisante pour pouvoir les étudier.

Traités par la potasse alcoolique, ils se scindent en benzines chlorées et en acide chlorhydrique. Il sera intéressant de savoir quelle est la nature de ces benzines chlorées, quelles relations d'isomérie ou d'identité les rattachent aux benzines chlorées actuellement connues. Ce sont là des questions auxquelles je serai bientôt en mesure de répondre.

IV. — *Chlorures de benzine trichlorée.*

La benzine trichlorée A, dans les mêmes conditions, conduit à un résultat identique, qui cependant est plus frappant que dans le cas de la benzine bichlorée. En effet, tandis que, au soleil, la benzine trichlorée est liquide, les composés, auxquels elle donne naissance par une chloruration avancée, sont en cristaux remarquables, en lames longues de plusieurs centimètres qui s'étalent sur la paroi du flacon.

Il se forme ainsi la série des chlorures de benzine trichlorée :

$$C^{12}H^3Cl^3, Cl^2,$$
$$C^{12}H^3Cl^3, Cl^4,$$
$$C^{12}H^3Cl^3, Cl^6,$$
$$C^{12}H^3Cl^3, Cl^8.$$

Ayant préparé une grande quantité de ces chlorures, je les étudierai en même temps que ceux de benzine bichlorée. Comme ces derniers, ils se dédoublent en acide chlorhydrique et en benzines chlorées, dont il sera utile de déterminer la nature.

V. — *Chlorures de benzine quadrichlorée, de benzine quintichlorée et de benzine perchlorée.*

Les benzines quadrichlorée et quintichlorée sont tellement peu volatiles, que les expériences précédentes, répé-

tées avec elles, n'ont pas donné de résultats satisfaisants. Toutefois, il est certain que ces corps sont susceptibles d'addition : si, en effet, on les expose au soleil dans une atmosphère de chlore pendant plusieurs mois, le chlore est absorbé sans dégagement d'acide chlorhydrique, et des produits huileux prennent naissance. Ces produits sont évidemment des chlorures, puisqu'ils sont décomposés par la potasse alcoolique.

Peut-être arriverait-on à un meilleur résultat, en opérant à une température élevée?

La benzine perchlorée doit, d'après la théorie, se conduire de même. Cependant toutes les expériences que j'ai faites jusqu'ici pour arriver à la chlorurer ont été négatives.

VI. — *Trichlorure de benzine monochlorée chloré.*

Je vais maintenant étudier l'un des chlorures de benzine chlorée chlorés dont j'ai signalé déjà l'existence en parlant des chlorures de benzine monochlorée. Ce corps est constitué par les cristaux qui se forment lorsque le chlore en excès agit au soleil sur la benzine monochlorée.

Ces cristaux, séparés du produit huileux qui les accompagne, sont purifiés de la manière suivante. On les lave d'abord, comme je l'ai dit, avec de l'alcool froid, puis on les fait cristalliser plusieurs fois dans du chloroforme bouillant. Ils sont alors parfaitement incolores et nacrés. Si l'on a opéré convenablement, leurs formes sont assez nettes pour qu'il soit aisé de les déterminer. Ce sont des prismes rhomboïdaux obliques de 112° 30', dans lesquels la base *p* fait avec les faces *m* un angle de 108° 35'. Leur point de fusion ne peut être déterminé exactement : ils se décomposent à une température inférieure. A 250 degrés, ils ne fondent pas encore; mais, dès une température plus basse, ils donnent, en se détruisant, un produit plus fusible qui les mouille (benzine quintichlorée A) et de l'acide chlor-

hydrique. Ce fait peut, à première vue, faire croire à une fusion.

Leur composition peut être représentée par la formule $C^{12}H^4Cl^8$, et leur mode de formation par la relation $C^{12}(H^4Cl)Cl, Cl^6$. Ce corps n'est autre chose, en effet, que le composé par addition $C^{12}H^5Cl, Cl^6$, dans lequel un équivalent d'hydrogène a été remplacé par du chlore.

Les analyses suivantes justifient cette manière de voir :

I.	0,3305	de matière ont donné	0,2402 C^2O^4	et 0,0512 H^2O^2
II.	0,5665	»	0,4057 »	0,0821 »
III.	0,2568	»	0,8132 AgCl	
IV.	0,2205	»	0,7001 »	

En centièmes :

	$C^{12}H^4Cl^8$.	I.	II.	III.	IV.
C..........	20,00	19,82	19,53	»	»
H..........	1,11	1,72	1,61	»	»
Cl..........	78,89	»	»	78,34	78,55
	100,00				

Et si, en raison de l'équivalent élevé de ce corps, quelque doute pouvait exister sur sa composition, ce doute me semble ne devoir pas subsister en présence de la nature du dédoublement que la potasse alcoolique fait éprouver au composé en question. Chauffe-t-on, en effet, celui-ci en présence du réactif que nous venons de citer, il se dédouble en acide chlorhydrique, qui forme du chlorure de potassium, et en benzine quintichlorée identique avec celle que j'ai découverte en faisant réagir le chlorure d'iode sur la benzine. Ce produit présente les caractères suivants : il est soluble dans l'alcool bouillant, qui le laisse cristalliser en longues aiguilles par le refroidissement, et extrêmement soluble dans le sulfure de carbone ; il fond à 74 degrés, et donne avec l'acide nitrique un dérivé nitré très-remarquable, identique avec celui qui a été décrit à la page 283.

J'ai contrôlé les mêmes résultats d'une autre manière,

en prenant un poids déterminé du composé cristallisé primitif, en le traitant par la potasse alcoolique et en dosant à l'état de chlorure d'argent le chlore transformé en chlorure de potassium d'après la réaction suivante :

$$C^{12}H^4Cl^8 + 3KO, HO = C^{12}HCl^5 + 3KCl + 3H^2O^2.$$

La théorie indique 29,58 pour 100 de chlore; j'ai trouvé 31,1 en moyenne. Ce chiffre, très-voisin du chiffre théorique, paraîtra satisfaisant, si l'on considère que la réaction précédente est accompagnée de diverses réactions secondaires, dénoncées par la coloration de la liqueur et susceptibles d'influer sensiblement sur un semblable contrôle. Ce chiffre est d'ailleurs beaucoup plus conforme à l'interprétation que j'ai donnée qu'à toute autre.

M. Otto ([1]), dans un travail relatif à l'action du chlore sur le sulfobenzide, travail que j'aurai occasion de citer plusieurs fois, a émis cette opinion, que : ce composé se détruit sous l'influence du chlore en donnant, entre autres produits, de la benzine monochlorée, laquelle est elle-même attaquée par le chlore mis en excès. L'identité de quelques-unes des réactions que j'ai obtenues avec celles décrites par M. Otto me semble venir à l'appui des inductions de cet habile chimiste.

Toutefois, il est entre nos observations une divergence qu'il me paraît utile de signaler. Elle porte sur les cristaux auxquels j'attribue la formule $C^{12}(H^4Cl)Cl, Cl^6$, ou $C^{12}H^4Cl^8$, formule à l'égard de laquelle je ne saurais avoir la moindre incertitude. Or ces cristaux me semblent identiques avec ceux que M. Otto a désignés dans son Mémoire sous le nom de *cristaux B* et auxquels il assigne la formule $C^{12}H^5Cl^7$; la description de ces derniers s'applique parfaitement au corps que j'ai entre les mains. D'ailleurs, les chiffres des analyses de M. Otto sont aussi rapprochés des

([1]) *Annalen der Chimie und Pharmacie*, t. CXLI, p. 105 (1867).

nombres que donne la formule $C^{12}H^{4}Cl^{8}$ que de ceux qui correspondent à $C^{12}H^{5}Cl^{7}$; par rapport à la dernière formule, les dosages de carbone sont trop faibles et ceux de chlore trop forts.

Cependant, quelque probable que soit l'identité des cristaux de M. Otto et des miens, il est bon de faire une réserve. D'une part, en effet, je n'ai pas isolé le chlorure de benzine chlorée $C^{12}H^{5}Cl, Cl^{6}$, et, quoique diverses observations me portent à penser le contraire, il ne serait pas impossible que ses analogies avec le chlorure de benzine chlorée chloré $C^{12}(H^{4}Cl)Cl, Cl^{6}$, fussent nombreuses. D'autre part, M. Otto attribue à la combinaison qu'il a observée une forme dérivée du prisme droit à base carrée, tandis que la mienne constitue des prismes rhomboïdaux obliques. La différenciation serait facile à établir : si les cristaux de M. Otto ont bien la formule qu'il leur attribue, ils donneront, lorsqu'on les traitera par la potasse alcoolique, de la benzine quadrichlorée (très-probablement la variété B, fusible à + 35 degrés, qui est décrite p. 302) :

$$C^{12}H^{5}Cl, Cl^{6} + 3KO, HO = C^{12}H^{2}Cl^{4} + 3KCl + 3H^{2}O^{2}.$$

Dans l'autre cas, ils donneront de la benzine quintichlorée :

$$C^{12}(H^{4}Cl)Cl, Cl^{6} + 3KO, HO = C^{12}HCl^{5} + 3KCl + 3H^{2}O^{2},$$

comme je l'ai dit plus haut.

CHAPITRE IV.

BENZINES CHLORÉES B.

I. — *Préparation.*

Une seconde série de benzines chlorées peut être obtenue par le dédoublement des chlorures de benzine monochlorée. Je désignerai par la lettre B, pour les distinguer de leurs isomères, les corps qui en font partie. Voici comment on peut opérer pour préparer ces nouveaux dérivés.

Lorsqu'à une dissolution alcoolique du mélange huileux de chlorures de benzine monochlorée (p. 307), on ajoute un excès de potasse et qu'on chauffe légèrement, une réaction très-vive se produit, la masse se colore, et un dégagement de chaleur considérable détermine l'ébullition du liquide. Quand cette action a diminué d'intensité, on termine l'opération en chauffant quelque temps le mélange. On obtient ainsi une solution alcoolique fortement colorée en brun. On précipite par un grand excès d'eau. Un liquide huileux très-dense et mélangé de cristaux tombe au fond du vase; il se sépare facilement; on le recueille, on le lave à l'eau, on le sèche.

La liqueur aqueuse qui le surnageait est chargée de substances diverses; elle abandonne à l'éther des matières cristallisées, parmi lesquelles se trouvent des phénols chlorés.

Quant au liquide insoluble dans l'eau et séché, on le soumet à la distillation fractionnée. Après un certain nombre de séparations, on distingue les produits suivants : vers 140 degrés, une assez grande quantité de benzine monochlorée non attaquée; vers 175 degrés, quelques grammes d'un liquide présentant la composition de la *benzine bichlorée;* vers 210 degrés, un liquide laissant déposer par le froid quelques cristaux et présentant la composition de la *benzine trichlorée;* vers 245 degrés, un liquide cristallisable à la température ordinaire et constitué en très-grande partie par une *benzine quadrichlorée;* vers 275 degrés, une masse solide et cristallisée dont la composition correspond à la *benzine quintichlorée;* enfin, au-dessus de cette température, un mélange du produit précédent et d'une petite quantité de *benzine perchlorée.*

II. — *Benzine bichlorée.*

Le liquide, dont le point d'ébullition est voisin de 175 degrés, est constitué presque entièrement par une

benzine bichlorée qui me paraît isomérique avec celle que j'ai décrite précédemment. Elle se distingue de celle-ci par une fusibilité beaucoup plus grande : elle fond au-dessous de zéro, tandis que son isomère fond à + 53 degrés. J'ai actuellement à ma disposition une trop petite quantité de ce produit pour pouvoir en faire une étude approfondie. J'attendrai donc pour le décrire.

Ce corps me paraît résulter de la décomposition par la potasse d'un chlorure de benzine chlorée $C^{12}H^5Cl, Cl^2$:

$$C^{12}H^5Cl, Cl^2 + KO, HO = C^{12}H^4Cl^2 + KCl + H^2O^2.$$

III. — *Benzine trichlorée.*

Je dirai la même chose d'une benzine trichlorée différente de celle que j'ai fait connaître ci-dessus.

Ce qui distille vers 210 degrés paraît être un mélange de deux benzines trichlorées : l'une, identique avec celle décrite par Mitscherlich, est liquide et provient de la décomposition par la potasse du chlorure de benzine, $C^{12}H^6Cl^6$, lequel provient lui-même de l'action du chlore sur une petite quantité de benzine que renfermait la benzine monochlorée employée. Ce produit a encore une autre origine possible : il peut dériver d'un bichlorure de benzine monochlorée chloré $C^{12}(H^4Cl)Cl, Cl^2$, qui, à juger par plusieurs faits rapportés plus loin, a pu se former en petite quantité dans le mélange.

L'autre benzine trichlorée fond au contraire à une température voisine de 60 degrés. Elle me paraît résulter de l'action de la potasse sur le chlorure de benzine chlorée $C^{12}H^5Cl, Cl^4$:

$$C^{12}H^5Cl, Cl^4 + 2KO, HO = C^{12}H^3Cl^3 + 2KCl + 2H^2O^2.$$

J'y reviendrai.

IV. — *Benzine quadrichlorée.*

Ce qui passe de 245 à 250 degrés est beaucoup plus abondant que les produits précédents. Ce n'est autre chose qu'une benzine quadrichlorée, isomérique avec celle de la première série, souillée par des traces de composés supérieurs et inférieurs, et par une petite quantité de son isomère.

La purification de ce corps est assez facile : il est, en effet, soluble dans l'alcool tiède, tandis que les composés qui sont mélangés avec lui le sont beaucoup moins. Il suffit donc de le faire cristalliser plusieurs fois dans ce véhicule pour l'avoir parfaitement pur. Il m'a donné à l'analyse les chiffres suivants :

I.	0,4115 de matière ont fourni	0,4980 C^2O^4	et 0,0430 H^2O^2
II.	0,3252 »	0,8630 AgCl	
III.	0,2121 »	0,5616 »	

En centièmes :

	$C^{12}H^2Cl^4$.	I	II.	III.
C........	33,33	33,01	»	»
H........	0,93	1,16	»	»
Cl........	65,74	»	65,66	65,52
	100,00			

Cependant il faut remarquer que cette analyse, prise isolément, ne serait pas absolument décisive, puisqu'il s'agit d'un corps qui peut être mélangé à des produits conduisant, à très-peu près, aux mêmes résultats analytiques que lui.

Cette benzine quadrichlorée est en belles aiguilles longues, brillantes et nacrées. Elle fond à 35 degrés et bout vers 253. Son odeur n'est pas désagréable, mais ne s'éloigne cependant pas beaucoup de celle des composés voisins. Elle se dissout bien dans l'alcool bouillant, beaucoup moins dans le même liquide froid. L'éther, la benzine, le chloro-

le sulfure de carbone la dissolvent.

Ce corps me paraît résulter de la décomposition par la potasse du chlorure de benzine chlorée, $C^{12}H^5Cl, Cl^6$. Il est isomérique avec la benzine quadrichlorée A, obtenue par l'action du chlorure d'iode sur la benzine, car cette dernière benzine chlorée fond à 139 degrés, est à peine soluble dans l'alcool, même bouillant, et est aussi beaucoup moins soluble dans l'éther. Au contraire, la nouvelle benzine quadrichlorée préparée par la décomposition du chlorure de benzine chlorée, $C^{12}H^5Cl, Cl^6$, est identique avec celle que M. Otto a obtenue récemment par l'action du chlore sur le sulfobenzide (1).

Le perchlorure d'antimoine la transforme en une benzine hexachlorée, $C^{12}Cl^6$, identique avec la benzine hexachlorée A, c'est-à-dire avec celle que donne son isomère dans les mêmes conditions.

V. — *Benzine quintichlorée.*

Le produit le plus abondant de tous est celui qui distille vers 270 degrés. C'est une masse solide et cristallisée, formée par le mélange de deux benzines quintichlorées différentes. L'une, identique avec la benzine quintichlorée A, est fusible à 74 degrés et soluble dans l'alcool chaud. L'autre, isomérique avec la précédente, n'est fusible qu'à une température beaucoup plus élevée et est presque insoluble dans l'alcool chaud.

Pour les séparer, on verse le mélange fondu dans de l'alcool bouillant : celui-ci dissout la première et laisse sous forme pulvérulente la seconde, que l'on sépare par filtration. Les solutions alcooliques de la première ayant la propriété de dissoudre une petite quantité de l'autre, on purifie celle-là par des cristallisations dans des liqueurs non saturées.

Quant à la benzine quintichlorée peu soluble, on l'ob-

(1) *Loc. cit.*

tient pure par des cristallisations dans un mélange d'alcool et de benzine, qui, bouillant, la dissout assez bien et la laisse déposer par le refroidissement, tandis qu'il dissout, même à froid, une quantité notable de la première.

La benzine quintichlorée B m'a donné à l'analyse les résultats suivants :

I.	0,4225	de matière ont fourni	0,4395 C^2O^4 et 0,0308 H^2O^2
II.	0,2270	»	0,6492 AgCl
III.	0,2932	»	0,8367 »

En centièmes :

	$C^{12}HCl^5$.	I.	II.	III.
C.........	28,74	28,37	»	»
H.........	0,40	0,81	»	»
Cl.........	70,86	»	70,76	70,61
	100,00			

La benzine quintichlorée B se présente sous la forme de cristaux extrêmement fins et soyeux, presque insolubles dans l'alcool et dans l'éther froids, solubles dans la benzine et le chloroforme.

Leur température de fusion est 175 degrés, lorsqu'on les plonge instantanément dans un bain chauffé à ce point. Après fusion et solidification, ils ne fondent plus que vers 198 degrés et se solidifient à une température à peine inférieure. Quand, au contraire, on les plonge dans un bain dont on élève lentement la température, ils éprouvent peu à peu une modification analogue, et leur point de fusion s'élève lentement vers la même limite. On a déjà rapporté différents faits du même genre, pour certains corps gras.

Cette benzine quintichlorée paraît identique avec celle que M. Otto a obtenue, en faisant agir le chlore sur le sulfobenzide [1].

---

[1] *Loc. cit.*

Traitée par le perchlorure d'antimoine, elle se transforme en benzine hexachlorée, $C^{12}Cl^{6}$, identique avec celle que donne son isomère A traité de la même manière.

J'explique la formation simultanée de ces deux benzines quintichlorées, en rapportant la seconde à la décomposition par la potasse d'un tétrachlorure de benzine monochlorée, $C^{12}H^{5}Cl, Cl^{8}$:

$$C^{12}H^{5}Cl, Cl^{8} + 4KO, HO = C^{12}HCl^{5} + 4KCl + 4H^{2}O^{2},$$

et la première à celle d'un trichlorure de benzine monochlorée chloré, $C^{12}(H^{4}Cl)Cl, Cl^{6}$, dont j'ai décrit plus haut (p. 296), les propriétés et les réactions :

$$C^{12}(H^{4}Cl)Cl, Cl^{6} + 3KO, HO = C^{12}HCl^{5} + 3KCl + 3H^{2}O^{2}.$$

VI. — *Benzine hexachlorée.*

Quant au mélange, peu abondant d'ailleurs, qui passe à une température plus élevée, il renferme, en outre des deux benzines quintichlorées, une petite quantité de benzine hexachlorée, $C^{12}Cl^{6}$, identique à celle qu'engendre l'action du chlorure d'iode ou du perchlorure d'antimoine sur la benzine.

Ce corps semble dériver d'un tétrachlorure de benzine monochlorée chloré, $C^{12}(H^{4}Cl)Cl, Cl^{8}$, d'après la réaction suivante :

$$C^{12}(H^{4}Cl)Cl, Cl^{8} + 4KO, HO = C^{12}Cl^{6} + 4KCl + 4H^{2}O^{2}.$$

VII. — *Isomérie des benzines chlorées* A *et des benzines chlorées* B.

Les faits que j'ai rapportés dans le Chapitre précédent sur le trichlorure de benzine monochlorée chloré (p. 296), me paraissent constituer une démonstration de la théorie par laquelle j'explique la formation des nouveaux dérivés chlorés de la benzine.

En effet, j'ai admis que l'addition du chlore à la benzine monochlorée donne d'abord naissance aux chlorures suivants :

$$C^{12}H^5Cl, Cl^2, \quad C^{12}H^5Cl, Cl^4, \quad C^{12}H^5Cl, Cl^6, \quad C^{12}H^5Cl, C^8.$$

Ces chlorures respectifs peuvent, en perdant 1, 2, 3, 4 équivalents d'acide chlorhydrique, se transformer en benzines chlorées

$$C^{12}H^4Cl^2, \quad C^{12}H^3Cl^3, \quad C^{12}H^2Cl^4, \quad C^{12}HCl^5,$$

isomériques avec celles qui dérivent de l'action du chlorure d'iode sur la benzine. L'isomérie de ces nouveaux corps s'expliquerait en admettant qu'ils conservent quelque chose du groupement des divers chlorures de benzine qui les ont engendrés (*kénomérie*).

Il résulte encore de mes observations, à juger du moins par le corps $C^{12}(H^4Cl)Cl, Cl^6$, que, lorsque l'addition se complique d'une substitution, on est conduit, par un dédoublement du même ordre, à des benzines chlorées identiques avec celles que j'ai désignées par A ; en un mot, on retombe sur les produits de substitution directe. Cette généralisation, que je me propose de vérifier, paraît légitimée par la présence de quantités notables de benzines chlorées A dans tous les produits qui résultent de l'action de la potasse alcoolique sur les chlorures.

Il est encore une question qui me semble mériter qu'on s'y arrête ici un instant.

Je viens d'expliquer par la kénomérie l'isomérie des benzines chlorées A et B. Si cette explication est exacte, si les benzines chlorées B ont conservé quelque chose de la constitution moléculaire de leurs générateurs, elles doivent correspondre à un équilibre moléculaire différent de celui de la benzine, ou, autrement dit, ces corps ne sont pas véritablement des benzines chlorées.

Or, il ne semble pas qu'il en soit de même avec toutes

les benzines chlorées obtenues par dédoublement. Ainsi, j'ai vu que les benzines monochlorée et bichlorée, préparées par dédoublement des chlorures de benzine $C^{12}H^6, Cl^2$ et $C^{12}H^6, Cl^4$, paraissent identiques avec les benzines monochlorée et bichlorée obtenues par substitution directe. Ainsi encore, j'ai cité plus haut (p. 270) une observation du même genre, que j'ai faite pour la benzine trichlorée de Mitscherlich, dérivée du trichlorure de benzine $C^{12}H^6, Cl$.

Sans développer quant à présent ce nouvel ordre de résultats dont j'ai dit précédemment quelques mots et sur lequel j'ai réuni déjà un grand nombre d'observations, je puis du moins faire observer que, dans ces différents cas, les produits de dédoublement des chlorures de benzine sont identiques avec les produits de substitution directe, et, par conséquent, qu'ils n'ont rien conservé de la constitution de leurs générateurs. De telle sorte que, si l'on admet la théorie que j'ai donnée pour expliquer l'isomérie des benzines chlorées B, il faut admettre de plus que la kénomérie ne persiste pas dans les benzines chlorées dérivées des chlorures de benzines, qu'elle est détruite par un mouvement moléculaire qui accompagne le dédoublement. C'est là, il faut le reconnaître, une seconde hypothèse qui vient au secours de la première.

Quoi qu'il en soit, cette différence remarquable entre les produits d'addition de la benzine et ceux de la benzine monochlorée, me semble mériter une étude approfondie. Cette étude, dont je m'occupe actuellement, pourra tirer des renseignements précieux de la connaissance des chlorures de benzines bichlorée et trichlorée dont j'ai fait connaître l'existence (p. 294 et 295). Il y a là des rapprochements à faire qui me paraissent d'une grande importance.

A d'autres points de vue, quelques conséquences me semblent encore pouvoir être tirées de ce qui précède.

D'une part, l'isomérie des composés A formés par substitution, avec les composés B formés par kénomérie, justifie les considérations que j'ai développées au commencement de cette thèse, ainsi que la règle que je me suis posée de préparer par une méthode unique et constante, les corps dont je veux comparer les propriétés physiques. Si, en effet, on néglige cette précaution, on obtient des combinaisons dont on ne saurait établir nettement l'origine, ou qui ne peuvent être régulièrement comparées à d'autres dont elles ne sont pas, à proprement parler, les analogues.

D'autre part, l'existence de deux benzines quintichlorées, existence établie par les expériences de M. Otto et par les miennes, est en opposition avec la manière de voir de M. Kekulé sur la constitution des substances aromatiques. « La théorie indique, dit M. Kekulé [1], qu'il ne peut exister qu'une modification de la benzine monochlorée et pentachlorée, mais plusieurs modifications isomériques (probablement trois) pour les benzines bi, tri et tétrachlorées. » D'ailleurs, l'existence de tous les composés d'addition de la benzine et des benzines chlorées, et on vient de voir qu'il y en a un grand nombre, ne saurait s'expliquer dans la théorie de cet éminent chimiste. D'après son interprétation, on ne pourrait considérer les corps en question comme des substances aromatiques, puisque la benzine, étant un corps saturé, ne pourrait donner lieu à des composés par addition sans un changement de constitution moléculaire; c'est-à-dire que les chlorures de benzine et les chlorures de benzine chlorée seraient en dehors de la définition des substances aromatiques qui fait la base de la théorie. Il en serait de même des benzines chlorées elles-mêmes lorsqu'elles dérivent de ces chlorures réputés anormaux, si tant est qu'elles conservent alors quelque chose

[1] *Bulletin de la Société Chimique*, nouvelle série, t. III, p. 101 (1865).

de la constitution moléculaire de ceux-ci, ainsi que cela paraît arriver pour les benzines chlorées B. En tout cas, les chlorures de benzine et les chlorures de benzine chlorée se trouvent en effet en dehors de la règle. Or, ne serait-on pas en droit de s'étonner de voir ranger ces composés dans une série autre que celle de la benzine?

En somme, il y a là un groupe de faits qui me paraissent en désaccord avec la théorie de M. Kekulé.

Depuis que j'ai publié pour la première fois ces observations, on m'a répondu par l'objection suivante.

Il se pourrait, a-t-on dit, que la seconde benzine quintichlorée fût un polymère de la première. Dans ce cas, son existence ne saurait être en opposition avec la manière de voir de M. Kekulé.

Il est vrai que je n'ai pas déterminé la densité de vapeur des benzines quintichlorées, par cette raison, rapportée plus haut, que ces corps se décomposent à une température très-peu supérieure à celle de leur ébullition. Mais, à défaut de la densité de vapeur, il y a une considération qui ne permet pas de croire à la polymérie des composés qui nous occupent. Toujours, en effet, les polymères ont des points d'ébullition extrêmement différents : c'est là un fait constant. Or, les benzines chlorées de la série B bouillent très-sensiblement aux mêmes températures que celles qui leur correspondent dans la série A; les différences observées entre ces températures ne dépassent jamais un très-petit nombre de degrés et restent toutes dans les limites de l'écart qui existe d'habitude entre les points d'ébullition des isomères véritables. Ainsi donc, bien qu'en principe l'hypothèse objectée soit possible, bien qu'on doive admettre que la benzine, que je viens de montrer être un corps incomplet, est susceptible de fournir des polymères, il n'en est pas moins établi que cette hypothèse ne s'applique pas aux corps en question.

Mais il y a plus : la polymérie des deux benzines quinti-

chlorées fût-elle démontrée, elle ne serait pas un appui pour la théorie que je discute. Elle prouverait, au contraire, une fois de plus son inexactitude. N'est-il pas évident, en effet, qu'un composé saturé, c'est-à-dire incapable de s'unir à un corps quelconque, ne peut pas davantage se combiner à lui-même pour donner naissance à des polymères? Si donc la polymérie supposée existait, elle montrerait de nouveau que la benzine n'est pas un corps saturé : conclusion précisément contraire à la base de la théorie de M. Kekulé.

CHAPITRE V.

COMPARAISON DES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES DÉRIVÉS CHLORÉS DE LA BENZINE.

Je vais maintenant comparer entre elles les propriétés physiques des composés que je viens de décrire, et chercher à mettre en évidence les changements successifs que produit la substitution du chlore ou de la molécule (AzO^4) à l'hydrogène dans ces composés. Les corps précédents, ayant été obtenus dans des conditions identiques pour une même série, ayant été préparés au moyen d'une seule et même réaction, ayant, en un mot, la même constitution, me paraissent dans des conditions extrêmement favorables pour effectuer une semblable comparaison. Cette précaution, presque toujours négligée, est, je le répète, d'une certaine importance; je crois pouvoir dire que les résultats nouveaux auxquels m'a conduit cette étude systématique doivent être attribués au compte que j'en ai tenu, c'est pourquoi je me permets d'y insister.

I. — *Points d'ébullition.*

Si l'on compare entre elles les diverses températures d'ébullition des composés chlorés de la benzine qui composent la série unique que l'on obtient par l'action du chlorure d'iode sur la benzine, on voit qu'en général ces tempéra-

tures vont en s'élevant à mesure que l'on passe d'un composé à un autre de substitution plus avancée :

	Températures d'ébullition.	Différences.
$C^{12}H^6$	80°,5 (1)	
		52°,5
$C^{12}H^5Cl$	133	
		38
$C^{12}H^4Cl^2$	171	
		35
$C^{12}H^3Cl^3$	206	
		34
$C^{12}H^2Cl^4$	240	
		32
$C^{12}HCl^5$	272	
		54
$C^{12}Cl^6$	326	

Pour les termes moyens de la série, cette élévation est sensiblement régulière, mais cependant de plus en plus faible à mesure que les corps sont plus chlorés : 38°, 35°, 34°, 32°. Elle est de 34°,5 en moyenne. Pour les deux termes extrêmes, il n'en est pas de même : les différences, 52°,5 et 54°, sont très-éloignées des précédentes. D'un autre côté, elles sont à peu près égales entre elles.

Il y a donc une différence entre l'action qu'exercent sur la molécule les première et dernière substitutions et celle qu'exercent les substitutions intermédiaires. C'est là un fait sur lequel je désire appeler l'attention.

Malgré que les séries complètes avec lesquelles on peut faire des comparaisons soient encore extrêmement rares, il est cependant possible d'affirmer que ce fait n'est pas isolé et propre, en quelque sorte, aux composés chlorés de la benzine. Ainsi les composés bromés de ce carbure offrent des variations du même ordre dans leurs points d'ébullition :

		Températures d'ébullition.	Différences.
$C^{12}H^6$	(M. H. Kopp).	80°,5	
			75°,5
$C^{12}H^5Br$	(M. Mayer)...	156	
			62
$C^{12}H^4Br^2$	(Id.)...	218	
			57
$C^{12}H^3Br^3$	(Id.)...	275	

(1) D'après M. H. Kopp.

De même encore pour les composés iodés :

		Températures d'ébullition.	Différences.
$C^{12}H^6$	(M. H. Kopp).	80°,5	
			... 107°,5
$C^{12}H^5I$	(M. Kekulé)....	188	
			... 89
$C^{12}H^4I^2$	(Id.)....	277	

Mais, dans ces deux cas, l'élément substitué étant autre que le chlore, les valeurs absolues des différences sont autres que celles que l'on observe dans le premier.

Aussi l'analogie est-elle plus frappante si on compare, au même point de vue, les températures d'ébullition des composés chlorés du toluène : les chiffres qui représentent les variations sont alors presque identiques avec ceux que j'ai indiqués tout à l'heure pour les composés chlorés de la benzine :

		Températures d'ébullition.	Différences.
$C^{14}H^8$	(M. Beilstein)...	111°	
			... 59°
$C^{14}H^7Cl$	(M. H. Deville)	170	
			... 31
$C^{14}H^6Cl^2$	(M. Beilstein)...	201	
			... 39
$C^{14}H^5Cl^3$	(M. Naquet)....	240	
			... 30
$C^{14}H^4Cl^4$	(M. Beilstein)...	270	
			... 30
$C^{14}H^3Cl^5$	(M. Naquet)....	300	

La similitude doit paraître d'autant plus grande qu'il faut tenir compte des différences qui existent entre les modes de préparation adoptés pour ces divers composés, lesquels peuvent, dès lors, appartenir à des séries isomériques différentes.

Mais il y a plus : dans la série grasse, comme dans la série aromatique, on observe les mêmes particularités.

La série des composés chlorés de la liqueur de Hollandais, qui est l'une des mieux étudiées, conduit, en effet, à un résultat du même genre :

			Températures d'ébullition.	Différences.
lorure d'éthylène,	C^4H^4, Cl^2...	(M. Dumas)...	85°	... 30°
» chloré,	C^4H^3Cl, Cl^2.	(M. Regnault).	115	... 20
» bichloré,	$C^4H^2Cl^2, Cl^2$.	(Id.).	135	... 19
» trichloré,	C^4HCl^3, Cl^2.	(M. I. Pierre).	153,8	... 28
» perchloré,	C^4Cl^4, Cl^2...	(M. Regnault).	182	

Les substitutions extrêmes élèvent les points d'ébullition de quantités sensiblement égales entre elles : de 30 et de 28 degrés, soit de 29 degrés environ. Les substitutions moyennes les élèvent aussi de quantités sensiblement égales entre elles, mais très-notablement plus faibles que les premières : de 20 et 19 degrés, soit de 19 degrés et demi environ.

De même pour le bromure de propylène et ses dérivés bromés :

			Températures d'ébullition.	Différences.
omure de propylène,	C^6H^6, Br^2...	(M. Cahours).	144°	... 51°
»	C^6H^5Br, Br^2.	(Id.).	195	... 31
»	$C^6H^4Br^2, Br^2$.	(Id.).	226	... 29
»	$C^6H^3Br^3, Br^2$.	(Id.).	255	

Il semble en somme, comme je l'ai dit, que la première substitution et la dernière font éprouver à la molécule des changements d'équilibre analogues l'un à l'autre, mais différents de ceux qui proviennent des substitutions intermédiaires.

Le nombre des observations susceptibles de se prêter à la comparaison est trop restreint pour qu'on puisse établir cette particularité d'une manière plus précise. A la vérité, la généralité des points d'ébullition des carbures d'hydrogène chlorés et bromés varie dans ce sens; mais le nombre des termes connus dans chaque série est trop restreint pour qu'on puisse en tirer une conclusion.

Je crois d'ailleurs que les exemples que je viens de citer

suffisent pour démontrer que ce n'est pas une simple coïncidence qui donne aux faits cette forme spéciale.

Ce point établi, on peut en tirer une conséquence qui me paraît très-digne d'attention. Jusqu'ici on admettait que la substitution d'un élément à un autre, dans un même carbure d'hydrogène, élève la température d'ébullition de celui-ci d'un nombre sensiblement constant de degrés, et, s'appuyant sur cette observation, on calculait par à peu près, d'une manière fort simple, les points d'ébullition des dérivés substitués à produire. Mes observations montrent l'inexactitude de cette manière de faire : il est indispensable de tenir compte des différences d'action d'une même substitution suivant les conditions dans lesquelles elle s'exerce et de ne pas perdre de vue la particularité que je viens de signaler. On ferait, sans cela, des erreurs très-notables.

A la vérité, faute de renseignements suffisants, il n'est pas encore possible d'indiquer une marche bien certaine pour effectuer les calculs de ce genre. Si l'on en juge par l'exemple du toluène, les chiffres que j'ai donnés tout à l'heure pour la benzine doivent être applicables à tous les carbures homologues.

Quant aux autres carbures d'hydrogène de la série aromatique, la substitution fait subir à leurs températures d'ébullition des variations très-notablement différentes. C'est ce qui résulte d'une remarque que nous avons faite M. Berthelot et moi [1] : la comparaison de la benzine perchlorée et de la naphtaline perchlorée montre que l'influence de la substitution sur les points d'ébullition diffère beaucoup dans les deux séries benzénique et naphtalique.

Du reste, on peut observer des différences analogues dans d'autres séries. Ainsi :

---

[1] *Voir* le Mémoire suivant, p. 330.

			Différence.
L'éthylène bichloré, $C^4H^2Cl^2$ bout vers	40°	} ...	82°
L'éthylène perchloré, C^4Cl^4.. bout à	122		

soit 41 degrés par équivalent substitué, tandis que les chiffres cités plus haut pour les dérivés chlorés du chlorure d'éthylène conduisent à une élévation moyenne de 24 degrés par équivalent substitué. Or, le chiffre 41 degrés donné par les dérivés chlorés de l'éthylène, se rapproche énormément du chiffre 42 degrés donné par les dérivés chlorés de la benzine; ce qui tendrait à faire croire que les choses se passent de la même manière pour les carbures éthyléniques et pour les carbures benzéniques.

Je me borne à faire les constatations qui précèdent, sans chercher à en tirer aucune conséquence. Il me paraît cependant que les faits qu'elles établissent peuvent avoir une certaine importance au point de vue de la connaissance du mécanisme des substitutions.

II. — *Points de fusion.*

La comparaison des points de fusion donne lieu à une observation d'un ordre tout différent.

A première vue les températures de fusion des composés chlorés de la benzine A subissent des variations tout à fait irrégulières.

	Températures de fusion.	Différences.
$C^{12}H^5Cl$	— 40°	
		... 93° en plus.
$C^{12}H^4Cl^2$	+ 53	
		... 36 en moins.
$C^{12}H^3Cl^3$	+ 17	
		... 122 en plus.
$C^{12}H^2Cl^4$	139	
		... 65 en moins.
$C^{12}HCl^5$	74	
		... 152 en plus.
$C^{12}Cl^6$	226	

On remarque seulement que les composés dans lesquels du chlore remplace un nombre impair d'équivalents d'hydrogène sont, relativement, beaucoup plus fusibles que ceux dans lesquels la substitution porte sur un nombre pair d'équivalents d'hydrogène.

Mais en y regardant de plus près, on voit que ces composés se divisent sous le rapport de leurs points de fusion en deux séries très-régulières :

Composés de substitution

Impaire.	Différ.	Paire.	Différ.
$C^{12}H^{5}Cl$ fond à — 40°		....	
....	+ 57°	$C^{12}H^{4}Cl^{2}$ fond à 53°	
$C^{12}H^{3}Cl^{3}$ fond à + 17		....	+ 86°
....	+ 57	$C^{12}H^{2}Cl^{4}$ fond à 139	
$C^{12}HCl^{5}$ fond à... 74		....	+ 87
....		$C^{12}Cl^{6}$ fond à... 226	

Ces deux séries, constituées, l'une par les composés dans lesquels un nombre impair d'équivalents d'hydrogène se trouvent remplacés par du chlore, l'autre par ceux dans lesquels cette substitution a été opérée sur un nombre pair d'équivalents, vont toutes deux en croissant régulièrement, mais suivant des lois différentes.

Les corps à nombre impair d'équivalents de chlore, qui forment la première série, sont beaucoup plus fusibles que les autres; leur température de fusion augmente de 57 degrés pour chaque double équivalent substitué. Les corps à nombre pair d'équivalents de chlore, formant la seconde série, ont des points de fusion qui vont aussi en augmentant, mais suivant une progression beaucoup plus rapide : ces points de fusion s'élèvent de 86 degrés pour chaque double équivalent substitué.

Si l'on opère des rapprochements du même genre entre les points de fusion des composés bromés et iodés de la benzine, on arrive à des conclusions identiques. Je ferai observer seulement que, comme il existe de grandes différences entre les chiffres donnés par les divers chimistes qui se sont occupés de ces corps, que d'ailleurs ces chiffres sont peu nombreux, et qu'enfin les composés décrits peuvent appartenir à des séries isomériques différentes, il n'est

pas possible d'en tirer un résultat aussi certain et aussi net que celui que je viens de citer. Il est évident cependant que les choses marchent dans le même sens :

Benzine monobromée,	liquide;
» bibromée,	fusible à 89 degrés;
» tribromée,	liquide et cristallisable;
Benzine monoiodée,	liquide;
» biiodée,	fusible à 127 degrés;
» triiodée,	fusible à 76 degrés.

Mais il y a plus : l'étude des composés chlorés nitrés me permettra de pousser plus loin encore ces rapprochements. Actuellement, comme il se produit avec l'acide nitrique plusieurs isomères pour certaines benzines chlorées, je ne saurais encore préciser quels sont ceux de ces isomères que l'on doit considérer comme homologues entre eux, comme comparables. On peut cependant, du rapprochement entre les points de fusion des composés chloronitrés décrits précédemment et des points de fusion des dérivés nitrés de la benzine, tirer une première conclusion qui vient à l'appui des considérations que je viens de développer, et montre une fois de plus que les relations que j'ai établies ne sont nullement fortuites :

		Températures de fusion.	Différ.
Benzine	$C^{12}H^6$	+ 3°	
» nitrée	$C^{12}H^5(AzO^4)$	+ 3	
» monochlorée	$C^{12}H^5Cl$	— 40	
» » nitrée (α)	$C^{12}H^4Cl(AzO^4)$	+ 83	+ 123
» » nitrée (β)	$C^{12}H^4Cl(AzO^4)$	+ 15	+ 55
» bichlorée	$C^{12}H^4Cl^2$	53	
» » nitrée	$C^{12}H^3Cl^2(AzO^4)$	54,5	+ 1,5
» trichlorée	$C^{12}H^3Cl^3$	+ 17	
» » nitrée	$C^{12}H^2Cl^3(AzO^4)$	57	+ 40
» quadrichlorée	$C^{12}H^2Cl^4$	139	
» » nitrée	$C^{12}HCl^4(AzO^4)$	99	— 40
» quintichlorée	$C^{12}HCl^5$	74	
» » nitrée	$C^{12}Cl^5(AzO^4)$	144	+ 70

De ces chiffres il résulte :

1° Que, dans les dérivés chlorés A de la benzine, la substitution de (AzO^4) à l'hydrogène dans un composé de substitution chlorée paire, ou, autrement dit, la substitution de (AzO^4) à un équivalent d'hydrogène dont l'ordre de substitution est impair, n'élève pas sensiblement le point de fusion, et même l'abaisse dans les composés de chloruration avancée;

2° Que, dans la même série de dérivés, la substitution de (AzO^4) à l'hydrogène dans un composé de substitution chlorée impaire, ou, autrement dit, la substitution de (AzO^4) à un équivalent d'hydrogène dont l'ordre de substitution est pair, élève considérablement le point de fusion.

Évidemment ces résultats sont d'un ordre plus complexe que les précédents; ils ne s'appuient pas, comme ceux-ci, sur des rapports précis, et laissent subsister quelque incertitude, qu'une étude attentive pourra seule enlever. Sans plus attendre cependant, on peut admettre, je le répète, qu'ils viennent à l'appui des premiers.

III. — *Densités.*

Les densités des benzines chlorées A, mesurées à la température ordinaire, vont en s'élevant à mesure que ces corps sont plus riches en chlore :

					Différ.
A + 10°, la densité de	$C^{12}H^6$ (1)	(liquide)	= 0,9881		
					0,1288
+ 10, »	$C^{12}H^5Cl$	»	= 1,1169		
					0,3412
+ 20,5, »	$C^{12}H^4Cl^2$	(cristaux)	= 1,4581		
					0,1159
+ 10, »	$C^{12}H^3Cl^3$	»	= 1,5740		
					0,1604
+ 10, »	$C^{12}H^2Cl^4$	»	= 1,7344		
					0,1078
+ 10, »	$C^{12}HCl^5$	»	= 1,8422		

(1) D'après M. Herm. Kopp. Voir *Jahresbericht für* 1847-48, t. I, p. 67, tableau A. Les chiffres de M. Kopp pour lesquels l'eau à zéro est regardée comme unité, ont été rapportés à l'eau à 4 degrés.

Mais, ainsi qu'on devait s'y attendre, les variations sont tout à fait irrégulières. Les chiffres précédents, en effet, ne sont nullement comparables, les déterminations ayant été faites à une température sensiblement uniforme, c'est-à-dire dans des conditions physiques très-différentes pour les diverses substances.

Dans le but de faire des comparaisons plus régulières et susceptibles de conduire à un résultat net, j'ai cherché à déterminer les densités de chacun des corps précédents aux températures de fusion et d'ébullition.

Pour cela, j'ai suivi une marche dont j'ai dit déjà quelques mots (p. 217) : j'ai mesuré les densités de ces composés, pris à l'état liquide, à des températures comprises entre ces deux limites extrêmes, puis j'ai tracé par points la ligne qui représente la dilatation de chacun d'eux; enfin j'ai prolongé cette ligne jusqu'aux points de fusion et d'ébullition. J'ai indiqué ci-dessus (p. 267) les raisons que l'on peut faire valoir en faveur de cette manière d'opérer.

Comme les variations des coefficients de dilatation sont plus faibles que l'approximation que j'ai pu atteindre, à cause de la méthode suivie et surtout à cause des difficultés inhérentes à des déterminations faites entre des limites de température aussi différentes ([1]), les lignes tracées comme il vient d'être dit sont sensiblement droites.

Voici les résultats auxquels je suis arrivé :

([1]) Les déterminations relatives à la benzine perchlorée présentent notamment quelque incertitude à cause des températures élevées auxquelles elles ont dû être faites.

Densités aux températures d'ébullition.

	Températures d'ébullition.	Densités.	Differ.
$C^{12}H^6$	80°,5	0,812 (1)	... 0,168
$C^{12}H^5Cl$	133	0,980	... 0,143
$C^{12}H^4Cl^2$	171	1,123	.. 0,104
$C^{12}H^3Cl^3$	206	1,227	... 0,088
$C^{12}H^2Cl^4$	240	1,315	... 0,054
$C^{12}HCl^5$	272	1,369	... 0,054
$C^{12}Cl^6$	326	1,423	

Densités aux températures de fusion.

	Températures de fusion.	Densités.	Différences.
$C^{12}H^6$	+ 3°	0,895 (2)	0,282 en plus,
$C^{12}H^5Cl$	— 40	1,177	0,073 en plus,
$C^{12}H^4Cl^2$	+ 53	1,250	0,207 en plus,
$C^{12}H^3Cl^3$	+ 17	1,457	0,009 en moins,
$C^{12}H^2Cl^4$	139	1,448	0,177 en plus,
$C^{12}HCl^5$	74	1,625	0,040 en moins.
$C^{12}Cl^6$	226	1,585	

Les densités prises aux points d'ébullition vont donc en augmentant de quantités de plus en plus faibles.

Quant aux densités mesurées aux points de fusion, on les voit éprouver des variations fort irrégulières : tantôt elles augmentent beaucoup (0,282; 0,207), tantôt, au contraire, elles diminuent (0,009; 0,040). Cette irrégularité est d'ailleurs corrélative de celle des températures de fusion. Comme cette dernière, elle disparaît si, au lieu de comparer les corps dans l'ordre de leurs substitutions, on effectue la comparaison entre les corps de substitution paire, d'une part,

---

(1) D'après M. Herm. Kopp. (*Voir* la note (1) à la page précédente.)
(2) D'après M. Herm. Kopp. (*Voir* la note (1) à la page précédente.)

et ceux de substitution impaire, d'autre part. Dans ces conditions, les différences vont toutes en diminuant :

	Densités.	Differ.		Densités.	Differ.
$C^{12}H^6$.....	0,895		....		
....		0,365	$C^{12}H^5Cl$...	1,177	
$C^{12}H^4Cl^2$..	1,250		....		0,280
....		0,198	$C^{12}H^3Cl^3$..	1,457	
$C^{12}H^2Cl^4$..	1,448		....		0,168
....		0,137	$C^{12}HCl^5$..	1,625	
$C^{12}Cl^6$....	1,585		....		

Autrement dit, les densités s'accroissent de quantités de plus en plus faibles : 0,365 ; 0,280 ; 0,198 ; 0,168 ; 0,137.

IV. — *Volumes spécifiques.*

Les relations qui précèdent prennent un caractère beaucoup plus net et plus tranché si l'on calcule, au moyen des densités précédentes, les volumes spécifiques qui leur correspondent :

Volumes spécifiques aux points d'ébullition.

	Températures d'ébullition.	Volumes spécifiques.	Différences.
$C^{12}H^6$.........	80°,5	96,059	
			18,736
$C^{12}H^5Cl$.......	133	114,795	
			16,104
$C^{12}H^4Cl^2$......	171	130,899	
			17,022
$C^{12}H^3Cl^3$......	206	147,921	
			16,337
$C^{12}H^2Cl^4$......	240	164,258	
			18,722
$C^{12}HCl^5$.......	272	182,980	
			17,301
$C^{12}Cl^6$.........	326	200,281	

Les volumes spécifiques aux points d'ébullition augmentent donc d'une manière à peu près constante : de 17,370 en moyenne. Cependant l'accroissement de volume spécifique dû à une substitution paire est, sans exception, plus faible que celui qui correspond à la substitution impaire

précédente. A la vérité, la différence entre les deux séries de corps serait trop peu notable pour conduire à une conclusion quelconque, si elle était isolée; mais, rapprochée des faits qui suivent, elle ne me paraît pas devoir être passée sous silence.

En effet, la comparaison des volumes spécifiques aux températures de fusion fournit des résultats dirigés dans le même sens, mais beaucoup plus marqués :

Volumes spécifiques aux points de fusion.

	Températures de fusion.	Volumes spécifiques.	Différences.	
$C^{12}H^{6}$	+ 3°	87,151		
$C^{12}H^{5}Cl$......	− 40	95,582	......	8,431
$C^{12}H^{4}Cl^{2}$.....	+ 53	117,600	22,018	.....
$C^{12}H^{3}Cl^{3}$.....	+ 17	124,571	......	6,971
$C^{12}H^{2}Cl^{4}$.....	139	149,171	24,600	.....
$C^{12}HCl^{5}$......	74	154,154	......	4,983
$C^{12}Cl^{6}$.......	226	179,811	25,657	.....

On voit que les volumes spécifiques aux températures de fusion s'accroissent de quantités très-inégales, mais qui se distribuent assez régulièrement lorsqu'on sépare les corps en deux séries paire et impaire : un corps de substitution paire se transformant dans un corps de substitution impaire, son volume augmente de 24,1 en moyenne; tandis qu'un corps de substitution impaire se transformant dans un corps de substitution paire, son volume spécifique augmente de 6,8 en moyenne. Seulement, pendant que dans le premier cas les différences sont de plus en plus fortes, elles sont, au contraire, de plus en plus faibles dans le second.

Il en résulte que les mêmes volumes spécifiques comparés deux à deux, entre composés du même ordre, donnent des différences constantes ou peu s'en faut:

	Volumes spécifiques.	Différences.		Volumes spécifiques.	Différences.
$C^{12}H^6$.....	87,151		....		
....		30,449	$C^{12}H^5Cl$..	95,582	
$C^{12}H^4Cl^2$..	117,600		....		28,989
....		31,571	$C^{12}H^3Cl^3$.	124,571	
$C^{12}H^2Cl^4$..	149,171		....		29,583
....		30,640	$C^{12}HCl^5$..	154,154	
$C^{12}Cl^6$....	179,811		....		

La valeur moyenne de ces différences est 30,2.

En résumé, la comparaison des volumes spécifiques des composés chlorés de la benzine montre que :

1° Aux points de fusion, ces corps se divisent nettement en deux séries très-différentes l'une de l'autre ;

2° Ces deux séries se modifient sensiblement de la même manière par le fait de la substitution, de telle sorte que la substitution de 2 équivalents de chlore à 2 équivalents d'hydrogène change d'une quantité constante le volume spécifique du corps dans lequel la substitution a été effectuée ;

3° Aux points d'ébullition, ces différences se sont en grande partie effacées, et chaque équivalent substitué augmente le volume spécifique d'une quantité sensiblement constante.

Tels sont les faits observés. Je vais essayer maintenant d'en faire sortir quelques considérations d'un ordre plus général.

On sait que l'on choisit d'ordinaire la température d'ébullition pour faire des rapprochements entre les propriétés physiques des corps. Or ce qui précède tend à faire penser que cette température n'est pas la plus favorable à la mise en lumière des différences qui peuvent exister entre ces propriétés. On voit, en effet, par les exemples ci-dessus, les volumes spécifiques, comparés aux points de fusion, varier suivant deux lois dissemblables, tandis qu'ils va-

rient régulièrement, suivant une seule loi, quand on fait cette comparaison aux points d'ébullition. Ainsi, telles différences dans l'état moléculaire, très-marquées aux points de fusion, et qui s'accusent dans le rapport de 6,8 à 24,1 pour les volumes spécifiques d'un même groupe de corps, vont en diminuant à mesure qu'on se rapproche des points d'ébullition, et finissent par s'effacer presque totalement quand on arrive à ces températures. Les différences d'état moléculaire doivent donc être, aux points d'ébullition, plus faibles qu'à toute autre température inférieure, correspondante à l'état liquide. Ce sont des résultats évidemment du même ordre que l'identité d'état physique vers laquelle tendent les corps isomères lorsqu'ils prennent l'état gazeux.

Une autre conséquence résulte encore des mêmes faits. Si l'on veut calculer les changements apportés dans les volumes spécifiques des corps, par l'addition ou la soustraction d'un élément à leur molécule, ou bien par la substitution d'un élément à un autre, on peut arriver à des résultats fort différents pour un même élément, envisagé dans une même série de corps, lorsqu'on établit simplement les calculs sur des déterminations faites aux points de fusion, ainsi que divers auteurs l'ont proposé. Ce qui conduit à penser, avec beaucoup d'autres raisons, que les conclusions que l'on a cru pouvoir tirer de calculs de ce genre, relativement aux éléments eux-mêmes engagés dans les combinaisons, ne sont fondées sur aucune base solide.

CONCLUSIONS.

Les principaux résultats du travail précédent peuvent être résumés de la manière suivante, qui permet de reconnaître dans quel ordre d'idées mes recherches ont été exécutées.

En premier lieu, je rappellerai quels sont les corps nou-

veaux que j'ai découverts, et ceux, peu connus auparavant, que j'ai étudiés avec plus de détails.

Par l'action du chlorure d'iode sur la benzine, j'ai préparé directement une première série de *composés chloro-substitués* de ce carbure :

La benzine monochlorée A.........	$C^{12}H^5Cl$,
» bichlorée A............	$C^{12}H^4Cl^2$,
» trichlorée A...........	$C^{12}H^3Cl^3$,
» quadrichlorée A........	$C^{12}H^2Cl^4$,
» quintichlorée A.........	$C^{12}HCl^5$,
» hexachlorée ou perchlorée.	$C^{12}Cl^6$.

Ces corps m'ont donné, avec l'acide nitrique, les *composés nitrochlorés* suivants :

La benzine monochlorée mononitrée (α) .	$C^{12}H^4Cl(AzO^4)$,
» » mononitrée (β)..	$C^{12}H^4Cl(AzO^4)$,
» » binitrée (α)....	$C^{12}H^3Cl(AzO^4)^2$,
» » binitrée (β).....	$C^{12}H^3Cl(AzO^4)^2$,
» bichlorée nitrée.........	$C^{12}H^3Cl^2(AzO^4)$,
» » binitrée (α).....	$C^{12}H^2Cl^2(AzO^4)^2$,
» » binitrée (β).....	$C^{12}H^2Cl^2(AzO^4)^2$,
» trichlorée nitrée.........	$C^{12}H^2Cl^3(AzO^4)$,
» » binitrée.......	$C^{12}HCl^3(AzO^4)^2$,
» quadrichlorée nitrée.........	$C^{12}HCl^4(AzO^4)$,
» quintichlorée nitrée.........	$C^{12}Cl^5(AzO^4)$.

Enfin ces composés nitrés, réduits par l'hydrogène, ont été transformés en anilines chlorées et nitrochlorées, que je n'ai fait qu'indiquer dans ce Mémoire et que je décrirai prochainement d'une manière plus détaillée dans un Mémoire spécial :

L'aniline monochlorée (α)........	$C^{12}H^6ClAz$,
» monochlorée (β)........	$C^{12}H^6ClAz$,
» monochlorée nitrée (α)..	$C^{12}H^5Cl(AzO^4)Az$,
» monochlorée nitrée (β)..	$C^{12}H^5Cl(AzO^4)Az$,
» bichlorée.............	$C^{12}H^5Cl^2Az$,

L'aniline bichlorée nitrée (α)	$C^{12}H^{4}Cl^{2}(AzO^{4})Az$,
» bichlorée nitrée (β)	$C^{12}H^{4}Cl^{7}(AzO^{4})Az$,
» trichlorée..	$C^{12}H^{4}Cl^{3}Az$,
» trichlorée nitrée	$C^{12}H^{3}Cl^{3}(AzO^{4})Az$,
» quadrichlorée..........	$C^{12}H^{3}Cl^{4}Az$,
» quintichlorée..........	$C^{12}H^{2}Cl^{5}Az$.

Tels sont les corps qui font partie de la série que j'ai désignée par la lettre A, pour la distinguer des séries isomériques.

D'autre part, l'action du chlore sur la benzine monochlorée A m'a fourni des *chlorures par addition :*

Le chlorure de benzine monochlorée...			$C^{12}H^{5}Cl, Cl^{2}$,
Le bichlorure	»	» ...	$C^{12}H^{5}Cl, Cl^{4}$,
Le trichlorure	»	» ...	$C^{12}H^{5}Cl, Cl^{6}$,
Le quadrichlorure	»	» ...	$C^{12}H^{5}Cl, Cl^{8}$,

qui, dédoublés par la potasse alcoolique, se sont transformés en une *seconde série de benzines chlorées*, isomériques avec les premières, et que j'ai distinguées de celles-ci par la lettre B :

La benzine bichlorée B.........	$C^{12}H^{4}Cl^{2}$,
» trichlorée B..........	$C^{12}H^{3}Cl^{3}$,
» quadrichlorée B.......	$C^{12}H^{2}Cl^{4}$,
» quintichlorée B.......	$C^{12}HCl^{5}$.

En même temps que les corps de cette série, il se produit aussi en petite quantité les isomères A, lesquels proviennent du dédoublement de *chlorures de benzine monochlorée chlorés*, qui se sont formés par l'action du chlore en excès sur la benzine monochlorée. J'ai étudié l'un de ces chlorures :

Le trichlorure de benzine monochlorée chloré $C^{12}(H^{4}Cl)Cl, Cl^{6}$,

ainsi que son dédoublement par la potasse.

De plus, les benzines bichlorée et trichlorée A, traitées

de même par le chlore au soleil, m'ont fourni des *produits d'addition* analogues à ceux de la benzine monochlorée A, ce qui rend certaine la préparation d'autres séries de benzines chlorées que l'expérience jugera isomériques ou identiques avec les précédentes.

Enfin, en étudiant chacun des corps que je viens de citer, j'ai pu observer et faire connaître la formation d'un grand nombre de composés inconnus jusqu'ici, mais que j'ai dû me borner à signaler.

En deuxième lieu, j'ai établi l'identité, niée par quelques chimistes, de la *benzine monochlorée* et de *chlorure de phényle*, et, par contre, celle de leurs nombreux dérivés; puis, l'identité de la *benzine trichlorée de Mitscherlich* avec celle décrite par moi, en montrant que les différences observées sont dues à des impuretés du premier produit.

En troisième lieu, j'ai fait connaître, entre les benzines monochlorées nitrées A, des *relations de dimorphisme* qui me paraissent d'un ordre entièrement nouveau et qui font entrevoir un genre tout particulier d'isomérie. J'ajoute d'ailleurs que je n'ai fait qu'indiquer ici l'observation des phénomènes moléculaires qui démontrent ces relations. J'attache, à tort peut-être, une grande importance à cette observation. Je publierai séparément mes recherches sur ce sujet.

En dernier lieu, j'ai comparé entre elles les *propriétés physiques* des corps précédemment décrits.

J'ai montré, entre leurs points de fusion, des relations extrêmement nettes; j'ai fait voir ainsi, pour la première fois à ma connaissance, que la substitution fait varier d'une manière regulière la température de fusion des corps, et en même temps j'ai indiqué quelles sont les causes auxquelles on doit, selon moi, attribuer les insuccès que l'on

a eus jusqu'ici dans ce genre d'études, causes parmi lesquelles j'ai placé tout d'abord la diversité des séries isomériques auxquelles peuvent appartenir les corps dont on a rapproché les points de fusion.

La comparaison des *points d'ébullition* ne m'a pas conduit à des résultats moins précis. Elle a confirmé en partie l'opinion communément admise, que la substitution élève à peu près régulièrement la température d'ébullition des corps. Mais de plus, elle m'a montré un fait qui n'avait pas encore été signalé et qui s'observe cependant d'une manière très-générale : c'est la différence d'action que la substitution exerce sur les températures d'ébullition, suivant qu'elle porte sur le premier et le dernier équivalents d'hydrogène remplacés dans le composé, ou sur des équivalents intermédiaires.

Enfin des rapprochements entre les *densités*, et mieux encore entre les *volumes spécifiques*, déterminés aux diverses températures, m'ont conduit à des résultats corrélatifs de ceux qui se rapportent aux relations constatées entre les températures de fusion et d'ébullition. La comparaison de ces valeurs m'a permis d'établir quelques faits généraux, d'une part, sur les changements que la substitution apporte dans les volumes spécifiques, d'autre part, sur l'inexactitude de certaines conséquences que l'on a cru pouvoir tirer de rapprochements du même genre effectués aux points d'ébullition.

Ce quatrième ordre d'observations a, si je ne m'abuse, un certain intérêt au point de vue de l'histoire de la substitution.

Le présent Mémoire était rédigé lorsque j'ai eu connaissance d'une Note publiée récemment par M. Lesimple [1], sur quelques-uns des corps que je viens de décrire.

---

[1] *Journal für praktische Chemie*, t. CIII, p. 364 (mai 1868). Aussitôt

Les principaux points qui me séparent de l'auteur de cette Note sont les suivants.

Ainsi que M. Sokoloff, M. Lesimple décrit la benzine monochlorée mononitrée (β) comme un liquide non solidifiable et inattaquable par l'acide nitrique fumant : j'ai montré qu'elle cristallise, qu'elle fond à + 15 degrés, et que l'acide nitrique fumant la transforme en benzine monochlorée binitrée (p. 228 et 229).

Suivant le même chimiste, la benzine quadrichlorée n'est pas attaquée à chaud par l'acide nitrique fumant non additionné d'acide sulfurique. J'ai observé plusieurs fois cette absence de réaction, mais seulement lorsque le produit employé était impur (p. 280). D'ailleurs le point de fusion de la benzine quadrichlorée nitrée pure est 99 degrés, tandis que celui indiqué dans la Note est 75-78 degrés. La différence est considérable.

Enfin M. Lesimple admet que la benzine quintichlorée fond à 62 degrés. C'est précisément le chiffre que j'ai donné par erreur dans mes premières publications. Le chiffre exact est 74 degrés.

Pour les anilines chlorées, les divergences sont plus marquées encore; mais je renvoie toute observation sur ce sujet au Mémoire spécial que je publierai prochainement.

---

cette Note parue, j'ai cru devoir dire à la Société Chimique, qu'à mon sens il ne peut exister entre M. Lesimple et moi aucune question de priorité. Mes premières publications sur ce sujet datent, en effet, de juillet 1865; dès le mois de mars 1866, j'ai annoncé à l'Académie des Sciences la préparation d'une série complète de benzines chlorées nitrées; depuis, j'ai entretenu, trop souvent peut-être, la Société Chimique de mes recherches; en même temps, je lui ai présenté des échantillons de ces composés et de la plupart des anilines qui en dérivent.

ÉTUDES COMPARATIVES SUR LA BENZINE PERCHLORÉE, LA NAPHTALINE PERCHLORÉE ET LE CHLORURE DE JULIN;

PAR MM. BERTHELOT ET JUNGFLEISCH.

On désigne sous le nom de *chlorure de Julin*, un beau corps cristallisé, obtenu pour la première fois par hasard dans une fabrication d'acide nitrique. M. Regnault l'a reproduit par l'action de la chaleur sur les vapeurs du chloroforme, C^2HCl^3, du perchlorure de carbone, C^2Cl^4, et du protochlorure de carbone, C^4Cl^4 (éthylène perchloré).

L'analyse de ce corps a fourni des nombres voisins de ceux qui répondent à la formule C^4Cl^2, laquelle a été adoptée pendant longtemps.

Cependant cette formule ne s'accorde pas avec les analogies tirées des propriétés physiques. En effet, le chlorure de Julin bout à une température très-élevée, 330 degrés environ, comme nous le dirons tout à l'heure; tandis que le chlorure d'éthylène, $C^4H^4Cl^2$, lequel renfermerait le même nombre d'équivalents de carbone et de chlore, bout à 84 degrés seulement. En outre, l'éthylène perchloré C^4Cl^4, plus riche en chlore et qu'il semble dès lors permis de croire moins volatil que les composés moins chlorurés et également carburés, bout à 120 degrés. Il est donc probable que le chlorure de Julin répond à une formule plus élevée, sans doute à un multiple de C^4Cl^2.

Un nouvel argument peut être tiré de l'action exercée par l'hydrogène. En effet, le chlorure de Julin, chauffé au rouge vif, dans un courant d'hydrogène, produit un carbure cristallisé et semblable à la naphtaline.

Ajoutons encore les faits suivants, publiés par M. H. Bassett [1], il y a quelques mois : le chlorure de Julin, préparé

---

(1) *Journal of the Chemical Society*, t. V, p. 443.

au moyen du chloroforme, possède le même point de fusion que la benzine perchlorée, et sa densité de vapeur s'accorde avec la formule $C^{12}Cl^{6}$. D'où l'auteur conclut, avec M. H. Müller [1], à l'identité de la benzine perchlorée et du chlorure de Julin.

Nous étions arrivés à la même conclusion de notre côté, dans des recherches exécutées l'an dernier, mais demeurées inédites, sur l'étude comparative du chlorure de Julin, de la benzine perchlorée et de la naphtaline perchlorée. On verra que ces recherches renferment quelques observations nouvelles, en même temps qu'elles confirment celles de M. Bassett.

Nos observations ont porté sur les substances suivantes :

I. Benzine perchlorée.

II. Chlorure de carbone, $(C^{4}Cl^{2})^{n}$, préparé au moyen du chloroforme.

III. Chlorure de carbone, $(C^{4}Cl^{2})^{n}$, préparé au moyen du perchlorure de carbone.

IV. Naphtaline perchlorée.

La benzine perchlorée a été obtenue comme il a été dit ci-dessus.

Le chlorure de Julin a été préparé au moyen du chloroforme dirigé à travers un tube rouge, puis purifié par des sublimations et des cristallisations dans le sulfure de carbone.

On a opéré de même avec le perchlorure de carbone, $C^{2}Cl^{4}$. Le composé résultant avait semblé d'abord distinct de précédent; mais les différences ont disparu par le fait des purifications.

Enfin, la naphtaline perchlorée a été obtenue en faisant agir d'abord le chlore sur la naphtaline, épuisant ensuite l'action du chlore avec le concours du chlorure d'antimoine, et sublimant le produit. On a fait cristalliser la naphta-

---

[1] *Zeitschrift für Chemie und Pharmacie* (1864), p. 40.

line perchlorée dans le sulfure de carbone, par évaporation spontanée; puis on en a vérifié la composition par l'analyse ([1]).

Le corps obtenu ainsi ne semble pas identique avec la naphtaline perchlorée de Laurent, substance que l'un de nous a eu occasion de préparer il y a une vingtaine d'années, mais dont il n'avait pas conservé l'échantillon. L'aspect du nouveau corps est différent : il cristallise en gros prismes volumineux, au lieu de fines aiguilles fragiles. Il paraît plus soluble dans les dissolvants et plus altérable par les réactifs. Les deux composés sont légèrement jaunâtres. La forme cristalline du composé de Laurent n'a pas été suffisamment décrite pour permettre une comparaison rigoureuse. Ce composé avait d'ailleurs été préparé par Laurent sans l'intermédiaire du chlorure d'antimoine.

Nous avons déterminé pour chacune des substances qui viennent d'être définies :

1° Le point de fusion;

2° Le point d'ébullition;

3° La solubilité dans le sulfure de carbone;

4° La forme cristalline;

5° L'action de divers réactifs, et spécialement celle de l'hydrogène libre ou naissant.

1° *Points de fusion.*

I.	Benzine perchlorée	226 degrés.
II.	Chlorure de Julin (du chloroforme)	226 »
III.	Chlorure de Julin (du perchlorure de carbone)	226 »
IV.	Naphtaline perchlorée	135 »

Ces températures sont corrigées de la partie de la tige

([1]) L'analyse de ce corps, en gros et beaux cristaux, a fourni des nombres voisins de la composition théorique, mais en réalité intermédiaires entre ceux de la naphtaline perchlorée, $C^{20}Cl^{8}$, et ceux du chlorure de naphtaline perchlorée, $C^{20}Cl^{10}$. Il semble que ce dernier composé soit le produit direct de la réaction, mais qu'il se transforme en naphtaline perchlorée par la distillation.

du thermomètre extérieure au liquide et du déplacement du zéro. Elles représentent les points fixes de solidification, déterminés sur une quantité notable de matière fondue et mise en contact avec quelques cristaux.

2° *Points d'ébullition.*

I. Benzine perchlorée :

Thermomètre à mercure (corrigé)..... 326 degrés.
Thermomètre à air de M. Berthelot..... 332 »

III. Chlorure de Julin (du perchlorure de carbone) :

Autre thermomètre à mercure (corrigé).. 331 degrés.

Ces chiffres peuvent être regardés comme identiques, dans les limites d'erreur des expériences [1].

IV. Naphtaline perchlorée :

Thermomètre à air de M. Berthelot..... 403 degrés.

Les points d'ébullition des substances précédentes ne sont pas absolument fixes, parce qu'elles éprouvent un commencement de décomposition sous l'influence de la chaleur. On reviendra tout à l'heure sur ce fait.

On peut d'ailleurs tirer de ces chiffres une remarque intéressante, pour préciser l'influence qu'exerce la substitution du chlore à l'hydrogène sur le point d'ébullition.

En effet, la substitution de 6 équivalents de chlore à 6 équivalents d'hydrogène dans la benzine

$$C^{12}H^6, \quad C^{12}Cl^6$$

élève de $330° - 80° = 250°$ le point d'ébullition; soit 42 degrés environ par équivalent substitué.

Mais la substitution de 8 équivalents de chlore à 8 équi-

---

(1) Les différences entre ces nombres ne dépassent pas celles que l'on observe entre divers thermomètres à mercure construits avec le plus grand soin. Au-dessus de 300 degrés, ces instruments cessent d'être absolument comparables entre eux et avec le thermomètre à air, à moins de faire un travail spécial sur chaque thermomètre; c'est ce qui résulte des recherches classiques de M. Regnault.

valents d'hydrogène dans la naphtaline

$$C^{20}H^8, \quad C^{20}Cl^8$$

élève de $403^\circ - 218^\circ = 185^\circ$ le point d'ébullition; soit 24 degrés environ par équivalent substitué.

Ces chiffres montrent que l'influence de la substitution sur les points d'ébullition diffère beaucoup dans les deux séries benzinique et naphtalique.

Du reste, on peut observer des différences analogues dans d'autres séries. Ainsi :

		Différence.
L'éthylène bichloré, $C^4H^2Cl^2$ bout vers	40°	82°
L'éthylène perchloré, C^4Cl^4.. bout à	122	

soit 41 degrés par équivalent substitué; tandis que

		Différ.
le chlorure d'éthylène bichloré, $C^4H^2Cl^2, Cl^2$, bout à	135°	47°
et le chlorure d'éthylène perchloré, C^4H^4, Cl^2, bout à	180	

soit 23 degrés par équivalent substitué.

3° *Solubilités dans le sulfure de carbone.*

On a déterminé simultanément les solubilités des composés dans le sulfure de carbone, en procédant par voie d'épuisement successif et de refroidissement, et en opérant sur un excès de matière solide. Les expériences ont été faites au sein d'un bain d'eau, maintenu à une température rigoureusement fixe et identique pour tous les corps mis en expérience, c'est-à-dire qu'elles sont essentiellement comparatives.

A cet effet, on a pris une certaine quantité de chaque corps, on l'a pulvérisée finement et on l'a mêlée avec du sulfure de carbone, employé en quantité capable de dissoudre une portion seulement de la matière; on a chauffé légèrement, ce qui n'a pas tout dissous; on a agité, puis laissé refroidir, et on a maintenu pendant quelques heures à température fixe et en contact avec l'excès de matière

solide. Alors seulement on a prélevé 20 centimètres cubes de la solution saturée, on a évaporé le dissolvant et pesé le résidu. C'est ce que nous appellerons le *premier traitement*.

On a décanté alors la totalité des liqueurs saturées surnageant l'excès de matière solide. On a versé sur celle-ci un nouveau volume de sulfure de carbone, chauffé légèrement, laissé refroidir et maintenu à une température fixe, toujours en présence d'un excès de matière solide. 20 centimètres cubes de cette seconde liqueur ont été évaporés et le résidu pesé : c'est le *deuxième traitement*.

On a encore décanté les liqueurs saturées, on a versé sur le résidu du sulfure de carbone, et on a répété les opérations ci-dessus, toujours en présence d'un excès de composé solide ; ce qui constitue le *troisième traitement*.

On a obtenu, en suivant cette marche, les poids que voici pour la matière dissoute dans 20 centimètres cubes de solution sulfocarbonique saturée.

Premier traitement. Saturation à 15 degrés. 20 centimètres cubes renferment :

Benzine perchlorée	0^{gr},436
Chlorure de Julin (du chloroforme)	0,451
Chlorure de Julin (du perchlorure de carbone)	0,485

Deuxième traitement. Saturation à 13 degrés. 20 centimètres cubes renferment :

Benzine perchlorée	0^{gr},406
Chlorure de Julin (du chloroforme)	0,405
Chlorure de Julin (du perchlorure de carbone)	0,415

Troisième traitement. Saturation à 14 degrés. 20 centimètres cubes renferment :

Benzine perchlorée	0^{gr},416
Chlorure de Julin (du chloroforme)	0,433
Chlorure de Julin (du perchlorure de carbone)	0,421

Quatrième traitement (sur un produit cristallisé dans le sulfure de carbone bouillant). Saturation à 12 degrés. 20 centimètres cubes renferment :

Benzine perchlorée	0gr,391
Chlorure de Julin (du chloroforme)	0,396
Chlorure de Julin (du perchlorure de carbone).	0,392

Ces chiffres établissent l'identité des trois corps.

Au contraire, la naphtaline perchlorée, beaucoup plus soluble, a fourni :

Premier traitement. Saturation à 15 degrés. 20 centimètres cubes renferment :

Naphtaline perchlorée 5gr,860

Deuxième traitement. Saturation à 14 degrés. 20 centimètres cubes renferment :

Naphtaline perchlorée 5gr,188

Troisième traitement. Saturation à 14 degrés. 20 centimètres cubes renferment :

Naphtaline perchlorée 5gr,136

4° *Formes cristallines.*

La naphtaline perchlorée s'obtient facilement en cristaux magnifiques qui présentent les caractères suivants :

Prisme rhomboïdal droit de 110°40' :

$$D = 561,092, \quad d = 388,052, \quad h = 912,637.$$

Angles	mesurés.	calculés.
p sur *e*¹	121°35' (moy.)	* 121°35'.
*e*¹ sur *g*¹	148.20 à 148°30'	148.25.
p sur *a*¹	112.50 (moy.)	* 112.50.
*a*¹ sur *a*¹	134 à 135.	134.20.
p sur *b*¹	109.20 à 109.30	»
*b*¹ sur *b*¹	141 à 141.20	»
*e*¹ sur *b*¹	129.15 à 129.30	»
*a*¹ sur *b*¹	147.20 à 147.40	»

Trois clivages faciles : 1° parallèlement à D; 2° et 3° parallèlement aux faces primitives *m* du prisme. Le solide de clivage est donc le prisme primitif que donnent le deuxième et le troisième clivage, modifié par le premier parallèlement à l'arête verticale antérieure, c'est-à-dire parallèlement à h^1.

Cette forme cristalline différencie nettement la naphtaline perchlorée des chlorures de Julin et de la benzine perchlorée.

A la vérité, nous n'avons pu obtenir en cristaux déterminables les chlorures dérivés du chloroforme et du perchlorure de carbone. Cependant il est un caractère qui permet d'affirmer que ces composés cristallisent de la même manière que la benzine perchlorée : c'est le suivant. Quand on verse sur une lame de verre quelques gouttes d'une solution sulfocarbonique de chacun des trois corps, le dissolvant s'évapore rapidement, et la lame reste couverte de cristaux. Or, si l'on examine comparativement, au microscope, les trois sortes de cristaux obtenus, on ne peut apercevoir entre elles la plus faible différence.

5° *Réactions.*

En général la benzine perchlorée et le chlorure de Julin se comportent exactement de la même manière. Ce sont des corps beaucoup plus stables que la naphtaline perchlorée.

Chaleur. — I. Sous l'influence de la chaleur nécessaire pour la distiller, et surtout si l'on surchauffe à dessein les parois des vases, la benzine perchlorée éprouve un commencement de décomposition. Il se dégage un peu de chlore gazeux, et il se forme de nouveaux chlorures de carbone, moins volatils que la benzine perchlorée.

Ces composés sont colorés en jaune rougeâtre, peut-être par un principe distinct de la masse principale. Ils sont plus solubles dans le sulfure de carbone que la benzine

perchlorée et se concentrent dans les eaux mères, lorsqu'on traite par ce dissolvant les portions plus fixes qui restent dans la cornue vers la fin de la distillation de la benzine perchlorée.

II. Le chlorure de Julin, préparé soit avec le chloroforme, soit avec le chlorure de carbone, renferme des substances analogues à celles qui viennent d'être signalées, substances formées sous l'influence de la chaleur, en même temps que le chlorure de Julin lui-même.

Nous nous bornons à signaler l'existence de ces nouveaux composés, lesquels se produisent en trop petite quantité pour se prêter aisément à une étude spéciale. Ce sont évidemment des chlorures de carbone, et même des chlorures plus condensés et plus carbonés que la benzine perchlorée. Ils répondent aux dérivés pyrogénés de la benzine, formés par condensation du carbone et perte partielle de l'hydrogène, tels que :

Le phényle, $2C^{12}H^{6} - H^{2} = C^{24}H^{10}$,

Le chrysène, $3C^{12}H^{6} - 3H^{2} = C^{36}H^{12}$,

Le benzérythrène,

Le bitumène, etc.

III. La naphtaline perchlorée perd également du chlore pendant la distillation ; elle fournit de nouveaux chlorures de carbone, résinoïdes, colorés en rouge orangé, moins volatils que la naphtaline perchlorée, et qui se concentrent dans les dernières eaux mères sulfocarboniques, lorsqu'on fait cristalliser au sein du sulfure de carbone les produits distillés. Ce commencement de décomposition est plus marqué avec la naphtaline perchlorée qu'avec la benzine perchlorée.

Potasse. — I. La benzine perchlorée et le chlorure de Julin, chauffés sur une lampe avec de l'hydrate de potasse, dans un tube fermé par un bout, se subliment sans décomposition apparente.

II. La naphtaline perchlorée se comporte tout autrement.

Chauffée avec l'hydrate de potasse, elle est vivement attaquée et émet des vapeurs violettes. Ce phénomène est fort caractéristique.

La potasse, reprise par l'eau, fournit une liqueur brune, dont l'acide chlorhydrique précipite des flocons humoïdes.

Il y a là une réaction intéressante et qui mériterait d'être étudiée avec soin.

Hydrogène naissant. — La réaction de l'hydrogène sur la benzine perchlorée et sur la naphtaline perchlorée peut être étudiée dans diverses conditions. Nous rappellerons d'abord l'action de l'acide iodhydrique à 275 degrés, action équivalente à celle de l'hydrogène naissant.

I. D'après les expériences que l'un de nous a publiées [1], la benzine perchlorée peut être changée en carbure d'hydrogène par l'acide iodhydrique. Suivant la proportion du corps hydrogénant, on obtient soit la benzine elle-même,

$$C^{12}H^{6},$$

soit l'hydrure d'hexylène,

$$C^{12}H^{14}.$$

II. Ces deux réactions ont été produites avec le chlorure de Julin; elles en établissent complétement la constitution.

III. La naphtaline perchlorée peut être également changée par l'acide iodhydrique dans les mêmes carbures saturés que la naphtaline elle-même [2], et spécialement en hydrure d'octylène et hydrure d'éthylène : réaction fort différente de celle de la benzine perchlorée.

Hydrogène libre. — Nous nous sommes attachés à étudier la réaction de l'hydrogène libre sur la benzine perchlorée et sur la naphtaline perchlorée. A cet effet, il suffit de faire passer lentement la vapeur du corps chloré, en même temps qu'un courant d'hydrogène, à travers un long

---

[1] *Bulletin de la Société Chimique*, t. IX, p. 17 et suivantes.
[2] *Bulletin de la Société Chimique*, t. IX, p. 295.

tube de verre dur, rempli de pierre ponce et chauffé jusqu'au ramollissement.

I. La naphtaline perchlorée est ainsi attaquée bien plus aisément que la benzine perchlorée. Elle reproduit de la naphtaline et surtout des carbures résineux et colorés [1], semblables à ceux qui prennent naissance lorsqu'on dirige un courant de naphtaline en vapeur à travers un tube de porcelaine rouge de feu.

Les carbures qui viennent d'être signalés ressemblent beaucoup au dinaphtyle brut, $C^{40}H^{14}$, corps que nous avons examiné comparativement; ils renferment probablement une grande quantité de ce carbure, dérivé, comme on sait, de la naphtaline par déshydrogénation [2]. Mais nous n'avons réussi à trouver aucun caractère précis pour distinguer le dinaphtyle des autres carbures d'hydrogène. Nous ne pouvons donc pas affirmer avec certitude son identité avec les dérivés pyrogénés de la naphtaline ou bien de la naphtaline perchlorée, quoique cette identité soit probable.

II. La benzine perchlorée résiste mieux à l'hydrogène que la naphtaline perchlorée. En opérant dans un tube de verre vert, il arrive, en général, que la plus grande partie de la benzine perchlorée traverse sans altération. Cependant une proportion notable se trouve changée en un carbure d'hydrogène, comme il a été dit précédemment.

Pour isoler ce carbure, on lave avec l'alcool absolu froid la matière sublimée dans les allonges adaptées au tube de verre, ainsi que l'anneau de matière condensé à l'extrémité du tube lui-même. Le carbure se dissout, tandis que la benzine perchlorée demeure insoluble dans l'alcool froid. On a soin d'ailleurs de ne pas employer trop d'alcool. On

---

[1] Ces corps retiennent un peu de chlore qu'il est difficile d'éliminer entièrement.

[2] On l'obtient, d'après M. F. Lossen, soit en oxydant la naphtaline au moyen de l'acide chromique, soit en faisant agir le sodium sur la naphtaline bromée. Nous avons préparé le dinaphtyle par oxydation.

filtre et on ajoute à l'alcool 2 ou 3 volumes d'eau. Le carbure se précipite en abondance; on le laisse se rassembler, puis on le recueille sur un petit filtre, recouvert avec une lame de verre pour empêcher la volatilisation; on l'exprime, on le redissout dans l'alcool ordinaire froid, enfin on le reprécipite par l'eau.

Le nouveau corps se dissout facilement dans l'alcool froid et surtout bouillant, d'où il se dépose en fines et longues aiguilles incolores. Il est fort soluble dans l'éther et dans le toluène. Il se sublime aisément sous l'influence de la chaleur. Il fond au voisinage de 80 degrés. Son odeur rappelle à la fois celle de la naphtaline et celle de l'acide pyrogallique brut. Il n'a paru fournir aucun précipité spécial, soit avec l'acide picrique en solution alcoolique, soit avec le réactif anthracéno-nitré.

Ce corps est semblable à la naphtaline par son aspect, son odeur, son point de fusion, sa composition. Cependant une étude plus approfondie nous a montré qu'il en est distinct. Il est également distinct des carbures solides connus, tels que l'anthracène, l'acénaphtène, le stilbène, le fluorène, et même le phényle et le chrysène, avec lesquels son origine nous portait d'abord à le comparer. Nous en poursuivons l'étude, malgré les difficultés que présente la préparation de ce nouveau carbure en proportion considérable.

Ce qui nous a engagés à étudier de plus près le carbure formé par la transformation du chlorure de Julin, c'est, d'une part, l'identité incontestable de ce chlorure avec la benzine perchlorée, et, d'autre part, l'impossibilité de former la naphtaline par une transformation de la benzine seule, contrairement aux opinions répandues jusqu'à ces derniers temps.

Insistons sur ce point, qui est fort important dans la théorie des carbures pyrogénés. L'un de nous a prouvé, par des expériences synthétiques, que la naphtaline résulte de l'association régulière de 1 molécule de benzine avec 2 mo-

lécules d'acétylène (ou d'éthylène) :

$$C^{12}H^{6} + 2C^{4}H^{2} = C^{20}H^{8} + H^{2},$$
$$C^{20}H^{8} = C^{4}H^{2}[C^{12}H^{4}(C^{4}H^{2})],$$

c'est-à-dire que toutes les fois que la benzine, l'éthylène (ou l'acétylène) se trouvent en réaction à la température rouge, la naphtaline prend naissance. Mais, inversement, lorsqu'on soumet la benzine seule et libre à l'action de la chaleur, on n'obtient pas la moindre trace de naphtaline.

La benzine naissante ne doit donc pas pouvoir fournir davantage de naphtaline. C'est ce qu'il est facile de vérifier dans la distillation sèche des benzoates. Les carbures cristallisés qui prennent naissance à la fin de la distillation ne renferment pas trace de naphtaline. Mais le principal de ces carbures est constitué par le phényle, $C^{24}H^{10}$, c'est-à-dire par un carbure dérivé de 2 molécules de benzine, et qui prend aussi naissance par l'action de la chaleur sur la benzine libre.

De même, la benzine perchlorée, traitée par l'hydrogène, ne fournit pas de naphtaline, ainsi qu'il vient d'être établi ; mais elle engendre un carbure nouveau dont l'étude offrira sans doute quelque intérêt théorique.

L'identité du chlorure de Julin avec la benzine perchlorée apporte encore une autre preuve à l'appui des nouvelles théories relatives à la formation des carbures pyrogénés.

En effet, la transformation des chlorures de carbone en chlorures de plus en plus condensés et de moins en moins chlorés, c'est-à-dire celle des corps $C^{2}Cl^{4}$ et $C^{4}Cl^{4}$ en $C^{12}Cl^{6}$, est parallèle à la transformation des carbures d'hydrogène correspondants en carbures de plus en plus condensés et de moins en moins hydrogénés, et spécialement en benzine ; c'est ainsi que les carbures $C^{2}H^{4}$ et $C^{4}H^{4}$ fournissent $C^{12}H^{6}$.

Mais, dans la série des carbures d'hydrogène, ces transformations s'opèrent par l'intermédiaire d'un terme fonda-

mental, l'acétylène, C^4H^2; c'est d'abord la formation de l'acétylène, par des réactions simples, soit aux dépens de l'éthylène :

$$C^4H^4 = C^4H^2 + H^2,$$

soit aux dépens du formène :

$$2C^2H^4 = C^4H^2 + 3H^2,$$

et c'est ensuite la métamorphose polymérique du même acétylène :

$$3C^4H^2 = C^{12}H^6,$$

qui permettent d'interpréter la production de la benzine.

Au contraire, dans la série des chlorures de carbone, il nous manque encore le terme fondamental correspondant à l'acétylène, C^4Cl^2, c'est-à-dire l'acétylène perchloré, lequel se transformerait sans doute en chlorure de Julin, $C^{12}Cl^6$.

RECHERCHES

SUR L'OXYDATION DES PRINCIPES ORGANIQUES.

(1er Mémoire.)

NOUVELLE MÉTHODE POUR LA SYNTHÈSE DE L'ACIDE OXALIQUE ET DES ACIDES HOMOLOGUES;

Par M. BERTHELOT.

1. Entre l'acétylène, C^4H^2, et l'acide oxalique, $C^4H^2O^8$, toute la différence des formules consiste dans huit équivalents d'oxygène. J'ai réussi à opérer la combinaison directe de cet oxygène avec l'acétylène libre :

$$C^4H^2 + O^8 = C^4H^2O^8.$$

La synthèse de l'acide oxalique peut ainsi être effectuée par l'addition successive des trois éléments qui le consti-

tuent :

$$\begin{cases} \text{Carbone} + \text{hydrogène} = \text{acétylène}, \\ \text{Acétylène} + \text{oxygène} = \text{acide oxalique}. \end{cases}$$

Il suffit de faire agir sur l'acétylène gazeux, à la température ordinaire, une solution de permanganate de potasse pure, ou mieux rendue fortement alcaline. On ajoute la solution peu à peu, par très-petites quantités à la fois, en refroidissant et en agitant continuellement et tant que la liqueur se décolore. Arrivé près du terme, on filtre, pour séparer le bioxyde de manganèse. Le liquide renferme alors une grande quantité d'acide oxalique, uni à la potasse, et facile à caractériser et à isoler par les procédés ordinaires.

En même temps prennent naissance de l'acide formique et de l'acide carbonique, lesquels peuvent être envisagés comme produits par la transformation d'une partie de l'acide oxalique à l'état naissant :

$$C^4H^2O^8 = C^2O^4 + C^2H^2O^4.$$

Dans une liqueur acide, l'oxydation de l'acétylène par le permanganate de potasse donne seulement naissance aux acides formique et carbonique : l'acide oxalique ne peut prendre naissance, attendu que l'acide oxalique est oxydé complétement dans cette condition, comme M. Hempel nous l'a appris ([1]).

La même chose arrive quelquefois dans une liqueur neutre, c'est-à-dire avec l'acétylène et le permanganate de potasse pur et sans addition d'alcali, parce qu'une telle liqueur tend à devenir acide à cause de l'oxydation même, et comme il sera dit plus loin. Aussi, la présence d'un alcali libre et en grande quantité est-elle favorable à la production de l'acide oxalique aux dépens de l'acétylène. Elle n'empêche pas, d'ailleurs, à froid, l'apparition de l'acide formique, bien que cet acide soit détruit par un

---

([1]) *Jahresbericht... von Liebig, für* 1853, p. 627.

excès du permanganate rendu alcalin, sous l'influence du temps et surtout d'une légère élévation de température, circonstances qui tendent à accroître la proportion définitive d'acide carboniqne ([1]).

Ainsi 1 volume d'acétylène fixe directement, et par simple addition, 8 équivalents, c'est-à-dire 2 volumes d'oxygène, en engendrant l'acide oxalique. C'est une nouvelle manifestation du caractère incomplet du carbure, caractère en vertu duquel un volume d'acétylène se combine, comme je l'ai démontré, avec 1 et avec 2 volumes d'hydrogène ou d'hydracide :

$$\underbrace{C^4H^2(-)(-)}_{\text{Acétylène.}} + H^2 = \underbrace{C^4H^2(H^2)(-)}_{\text{Ethylène.}}$$

$$\underbrace{C^4H^2(-)(-)}_{\text{Acétylène.}} + 2H^2 = \underbrace{C^4H^2(H^2)(H^2)}_{\text{Hydrure d'éthylène.}}$$

De même........................ $C^4H^2(-)(-)$
engendre........................ $C^4H^2(HI)(-)$
et................................ $C^4H^2(HI)(HI)$.

Au même titre on a encore :

$$\underbrace{C^4H^2(-)(-)}_{\text{Acétylène.}} + 2O^4 = \underbrace{C^4H^2(O^4)(O^4)}_{\text{Acide oxalique.}}$$

Ces analogies conduisent à supposer l'existence d'un acide monobasique.................. $C^4H^2(O^4)(-)$, qui serait le premier homologue de l'acide acrylique......................... $C^6H^4O^4$.

Les autres acides à 4 équivalents de carbone sont compris dans les mêmes types de formules, dérivées de l'acétylène. Ainsi l'acide acétique répond à deux additions exécutées à volumes égaux, l'une d'hydrogène, l'autre d'oxygène :

$$C^4H^2(H^2)(O^4);$$

([1]) Sur cette destruction définitive de l'acide formique, *voir* PÉAN DE SAINT-GILLES, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LV, p. 388 (1859).

l'acide glycollique répond aussi à deux additions semblables, l'une d'eau, l'autre d'oxygène :

$$C^4H^2(H^2O^2)(O^4), \text{ etc.}$$

Il est facile de construire tout un système de formules analogues, qui montrent comment l'acétylène joue le rôle de radical à l'égard de tous les composés renfermant 4 équivalents de carbone.

Mais sans m'étendre davantage sur ces considérations, je me bornerai à appeler l'attention sur la fixation directe de l'oxygène, et sur la relation en vertu de laquelle le volume de l'oxygène et le volume maximum de l'hydrogène qui peuvent être fixés sur l'acétylène sont précisément égaux. C'est en outre, si je ne me trompe, le premier exemple d'un carbure susceptible de s'unir directement et sans élimination d'hydrogène avec l'oxygène, pour former un acide.

2. Il m'a paru intéressant de comparer sous ce rapport l'acétylène avec l'éthylène, lequel peut être obtenu par l'union de l'hydrogène avec ce même acétylène, à volumes égaux.

L'oxydation de l'éthylène par le permanganate de potasse, neutre ou alcalin, n'est guère moins facile que celle de l'acétylène, quoique un peu plus lente. Non-seulement elle donne naissance aux acides formique et carbonique, comme M. Truchot l'a découvert [1], mais elle développe, et en proportion plus considérable, de l'acide oxalique.

L'acide oxalique est engendré ici en vertu d'une élimination d'hydrogène, avec fixation d'oxygène :

$$C^4H^4 + O^{10} = C^4H^2O^8 + H^2O^2,$$

c'est-à-dire que l'hydrogène, fixé précédemment sur l'acétylène pour former l'éthylène, est éliminé, le produit

[1] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXIII, p. 274.

d'oxydation finale étant le même avec les deux carbures :

$$C^4H^2(H^2)(-) + O^{10} = C^4H^2(O^4)(O^4) + H^2O^2.$$

3. Les réactions que je signale en ce moment ne s'appliquent pas seulement à l'acétylène et à l'éthylène, mais aussi à une multitude d'autres carbures.

Commençons par les deux grandes familles des carbures,

$$C^{2n}H^{2n-2},$$

homologues de l'acétylène, et

$$C^{2n}H^{2n},$$

homologues de l'éthylène.

Soit d'abord le second carbure de la série acétylénique, c'est-à-dire l'allylène, C^6H^4. Ce carbure jouit également de la propriété de donner naissance à un acide correspondant, l'acide malonique, par simple fixation d'oxygène, sous l'influence du permanganate de potasse, agissant à la température ordinaire (*voir* plus loin p. 348 et 349) :

$$C^6H^4 + O^8 = C^6H^4O^8.$$

La même fixation d'oxygène engendre en même temps de l'acide acétique et de l'acide carbonique, c'est-à-dire les produits du dédoublement de l'acide malonique :

$$C^6H^4O^8 = C^4H^4O^4 + C^2O^4.$$

Toutefois ces formations, opérées avec l'allylène, sont moins nettes que celle de l'acide oxalique avec l'acétylène, surtout lorsque l'on opère sans addition d'alcali libre : la plus grande partie de l'allylène éprouve alors une attaque plus profonde, laquelle donne naissance, d'une part, à l'acide oxalique, homologue inférieur de l'acide malonique, et, d'autre part, à l'acide formique, homologue inférieur de l'acide acétique, et à l'acide carbonique.

Quoi qu'il en soit de ces complications secondaires et sur lesquelles nous reviendrons, la réaction fondamentale consiste dans une simple fixation d'oxygène. L'allylène,

homologue de l'acétylène, représente également un carbure incomplet du second ordre, c'est-à-dire capable de fixer 1 et 2 volumes d'hydrogène ou d'hydracide :

$$C^6H^4(-)(-) \quad C^6H^4(H^2)(H^2) \quad C^6H^4(HI)(HI).$$

Au même titre, 1 volume d'allylène fixe directement 2 volumes d'oxygène, qui viennent le transformer en acide malonique, composé complet, jouant le rôle d'acide bibasique :

$$C^6H^4(-)(-) + 2O^4 = C^6H^4(O^4)(O^4).$$

La réaction du permanganate sur l'acétylène se trouve ainsi généralisée. Il est probable qu'elle s'applique également à tous les carbures acétyléniques, $C^{2n}H^{2n-2}$, pour les changer en acides bibasiques de la série oxalique, $C^{2n}H^{2n-2}O^8$.

4. Les analogies se poursuivent, en effet, à l'égard des carbures éthyléniques correspondants. Ainsi, de même que l'éthylène a fourni des produits d'oxydation identiques à ceux de l'acétylène, le propylène, C^6H^6, fournit les mêmes produits qne l'allylène, c'est-à-dire l'acide malonique, beaucoup plus abondant avec le propylène qu'avec l'allylène,

$$C^6H^6 + O^{10} = C^6H^4O^8 + H^2O^2,$$

et qui représente la réaction normale :

$$C^6H^4(H^2)(-) + O^{10} = C^6H^4(O^4)(O^4) + H^2.$$

Il se forme, en outre, de l'acide acétique et de l'acide carbonique, en vertu du dédoublement d'une partie de l'acide malonique naissant. Enfin, un peu d'acide oxalique, d'acide formique, et une nouvelle dose d'acide carbonique, sont engendrés par des réactions secondaires consécutives.

Voici comment on peut isoler les acides oxalique et malonique, préparés soit par l'oxydation de l'allylène, soit par celle du propylène.

Après avoir fait réagir le permanganate sur le carbure,

on filtre et on obtient un liquide incolore ; on y verse une solution d'acétate de chaux (exempte de sulfate et de chlorure), laquelle précipite l'acide carbonique et l'acide oxalique sous forme de sels calcaires (dont les acides peuvent être régénérés par les moyens connus) ; l'acide malonique reste dans la liqueur. On ajoute alors à celle-ci de l'acide acétique, de façon à la neutraliser et même à lui communiquer une très-légère réaction acide ; on y verse maintenant une dissolution d'acétate de plomb neutre, ou mieux, basique, ce qui précipite le malonate de plomb (retenant une certaine quantité de chaux). On décompose ce dernier par l'hydrogène sulfuré, on évapore à sec la liqueur obtenue, à l'aide d'un bain-marie ; on reprend par l'éther le résidu, et l'éther évaporé fournit enfin l'acide malonique cristallisé. J'en ai vérifié les principaux caractères.

Je n'insiste pas sur les acides acétique et formique, déjà signalés par M. Truchot, et dont j'ai vérifié de nouveau la présence, spécialement celle de l'acide acétique.

5. Dans les réactions que je viens d'exposer, le fait auquel j'attache le plus d'importance, c'est la formation des acides bibasiques, correspondant aux carbures primitifs. Non-seulement elle constitue une synthèse directe desdits acides ; mais elle me paraît fournir l'explication de la production simultanée des deux séries d'acides, les uns monobasiques.............................. $C^{2n}H^{2n}O^4$,
et les autres bibasiques................. $C^{2n}H^{2n-2}O^8$,
observés ensemble dans tant d'oxydations.

Soit, par exemple, l'allylène. Ce carbure fournit, d'une part, les acides volatils de la première série, tels que l'acide acétique, $C^4H^4O^4$, et l'acide formique, $C^2H^2O^4$;

Et d'autre part, les acides fixes de la deuxième série, tels que l'acide malonique, $C^6H^4O^8$, et l'acide oxalique, $C^4H^2O^8$.

Il répond donc au type général des oxydations que je me propose d'expliquer.

Or, parmi ces acides, un seul est engendré par une réaction normale aux dépens de l'allylène : c'est l'acide malonique

$$C^6H^4 + O^8 = C^6H^4O^8;$$

mais les autres en dérivent régulièrement. En effet, le dédoublement de l'acide malonique naissant explique la formation de l'acide acétique, comme je l'ai déjà signalé :

$$C^6H^4O^8 = C^4H^4O^4 + C^2O^4.$$

On comprend, dès lors, pourquoi le premier acide gras qui se produit ici appartient à une série inférieure à celle du carbure qui l'engendre.

L'oxydation régulière de l'acide acétique naissant et même libre (*voir* p. 368) explique d'ailleurs la formation de l'acide oxalique

$$C^4H^4O^4 + 3O^2 = C^4H^2O^8 + H^2O^2.$$

Enfin le dédoublement régulier de l'acide oxalique explique la production de l'acide formique

$$C^4H^2O^8 = C^2H^2O^4 + C^2O^4;$$

ce dernier étant lui-même transformable en acide carbonique par une dernière oxydation.

On aperçoit ici clairement l'enchaînement méthodique de toutes ces formations, en apparence simultanées : celle du premier acide à 8 équivalents d'oxygène est le nœud du problème.

6. Citons encore quelques faits. L'amylène, $C^{10}H^{10}$, étant oxydé par le permanganate de potasse, fournit, indépendamment des acides volatils, la suite des acides fixes, à partir de l'acide oxalique. On élimine ce dernier par l'acétate de chaux, comme il a été dit, et on précipite les autres sous forme de sels plombiques. J'ai constaté leur existence; mais je n'ai pas opéré sur une quantité de matière suffisante pour caractériser chacun d'eux. Il est probable que le mé-

lange est formé par les acides pyrotartrique, $C^{10}H^8O^8$ (produit normal), succinique, $C^8H^6O^8$, et malonique, $C^6H^4O^8$, produits dérivés suivant la chaîne des réactions signalées plus haut.

En un mot, l'oxydation des carbures éthyléniques me paraît engendrer, en général, un premier acide bibasique à 8 équivalents d'oxygène, produit normal, renfermant la même quantité de carbone et formé suivant la même relation qui existe entre l'éthylène et l'acide oxalique :

$$C^{2n}H^{2n-2}(H^2)(-) + O^{10} = C^{2n}H^{2n-2}(O^4)(O^4) + H^2O^2.$$

Cette formation est, d'ailleurs, une conséquence de l'oxydation des carbures acétyléniques, dont les carbures éthyléniques dérivent par hydrogénation; l'excès d'hydrogène qui distingue ces derniers étant éliminé, au moment même où l'oxygène se fixe sur le carbure pour compléter la molécule. Une relation qui mérite d'être remarquée, c'est que le carbure éthylénique ne se borne pas à fixer simplement son volume d'oxygène pour être changé en acide monobasique correspondant,

$$C^4H^4 + O^4 = C^4H^4O^4,$$

comme on aurait pu le supposer *à priori*.

7. Il conviendait maintenant d'étendre les oxydations opérées par le permanganate de potasse aux carbures forméniques, $C^{2n}H^{2n+2}$, c'est-à-dire aux carbures complets qui représentent la saturation des carbures éthyléniques et acétyléniques par l'hydrogène. J'ai fait divers essais dans cette direction; mais les carbures forméniques opposent, comme on sait, une singulière résistance aux actions chimiques. Cette résistance se manifeste également vis-à-vis du permanganate de potasse. Cependant, en maintenant l'hydrure d'hexylène, $C^{12}H^{14}$ (extrait des pétroles), en contact avec une solution de permanganate, soit neutre, soit acide, et avec le concours d'une douce chaleur, l'une et

l'autre solution finissent par se décolorer. L'action est progressive et continue, ce qui ne permet pas de l'attribuer à l'oxydation de quelque principe accessoire ou accidentel. En poursuivant l'expérience pendant près de deux mois, j'ai réussi à oxyder quelques centigrammes du carbure précédent et à former un acide volatil et huileux, précipitable par l'acide chlorhydrique, appartenant à la série des acides gras, $C^{2n}H^{2n}O^4$. Cet acide était évidemment mêlé avec plusieurs de ses homologues.

Le mélange des sels de soude formés par lesdits acides gras était soluble dans l'alcool absolu. Les solutions aqueuses de ce mélange salin, évaporées en consistance de sirop, laissaient séparer une partie des sels, sous la forme d'un savon qui nageait à la surface de la masse : c'est là une propriété qui n'appartient pas aux premiers termes de la série, $C^{2n}H^{2n}O^4$, et que l'acide butyrique lui-même ne manifeste que dans des circonstances exceptionnelles. Bref, et sans entrer dans le détail des autres observations, l'examen que j'ai fait me porte à admettre dans le mélange la présence de l'acide caproïque............. $C^{12}H^{12}O^4$, c'est-à-dire de l'acide monobasique normal correspondant au carbure soumis à l'oxydation :

$$C^{12}H^{12}(H^2) + 3O^2 = C^{12}H^{12}(O^4) + H^2O^2.$$

Malheureusement, le poids du produit obtenu au bout de plusieurs semaines de réaction était si faible, qu'il ne permettait pas de conclusion définitive.

La formation de l'acide monobasique normal par l'oxydation directe du carbure forménique serait conforme aux relations bien connues, en vertu desquelles tout carbure forménique........................... $C^{2n}H^{2n}(H^2)$, peut être changé d'abord en alcool....... $C^{2n}H^{2n}(H^2O^2)$, et ce dernier en acide monobasique...... $C^{2n}H^{2n}(O^4)$.

En outre, nous allons voir tout à l'heure que l'oxydation méthodique et directe des carbures benzéniques fournit pré-

cisément les acides monobasiques correspondants :

Toluène.................. $C^{14}H^{6}(H^{2})$,
Acide benzoïque............. $C^{14}H^{6}(O^{4})$;

on devrait avoir, en vertu de la même relation générale :

Hydrure d'hexylène......... $C^{12}H^{12}(H^{2})$,
Acide caproïque............ $C^{12}H^{12}(O^{4})$.

Le tableau suivant résume les résultats observés dans l'oxydation des carbures d'hydrogène, au moyen du permanganate de potasse :

1° *Carbures acétyléniques,* $C^{2n}H^{2n-2}$:

Acide bibasique normal.............. $C^{2n}H^{2n-2}O^{8}$,
Acide monobasique (par dédoublement). $C^{2n-2}H^{2n-2}O^{4}+C^{2}O^{4}$.

2° *Carbures éthyléniques,* $C^{2n}H^{2n}$:

Acide bibasique normal......... $C^{2n}H^{2n-2}O^{8}+H^{2}O^{2}$,
Acide monobasique (par dédoub^{t}). $C^{2n-2}H^{2n-2}O^{4}+C^{2}O^{4}+H^{2}O^{2}$.

3° *Carbures forméniques,* $C^{2n}H^{2n+2}$ (?) :

Acide monobasique normal................. $C^{2n}H^{2n}O^{4}$,
Acide bibasique normal.................... $C^{2n-2}H^{2n-2}O^{8}$.

4° *Carbures méthylbenzéniques,* $C^{2n}H^{2n-6}$:

Acide monobasique normal................. $C^{2n}H^{2n-8}O^{4}$,
Acide bibasique normal.................... $C^{2n}H^{2n-10}O^{8}$.

5° *Formation simultanée des acides homologues :*

Elle résulte de l'oxydation des acides monobasiques, $C^{2m}H^{2p}O^{4}$, laquelle engendre :

Acide bibasique correspondant. $C^{2m}H^{2p-2}O^{8}+H^{2}O^{2}$,
Acide monobasique inférieur.. $C^{2m-2}H^{2p-2}O^{4}+C^{2}O^{4}+H^{2}O^{2}$.

Ce dernier s'oxyde à son tour en produisant :

Un nouvel acide bibasique..... $C^{2m-2}H^{2p-4}O^{8}+H^{2}O^{2}$,
Et un nouvel acide monobasique. $C^{2m-4}H^{2p-4}O^{4}+C^{2}O^{4}+H^{2}O^{2}$.

et ainsi de suite.

RECHERCHES

SUR L'OXYDATION DES PRINCIPES ORGANIQUES.

(2e Mémoire.)

SUR L'OXYDATION DES CARBURES BENZÉNIQUES;

Par M. BERTHELOT.

La benzine et les carbures de la même série,

$$C^{12}H^6 + C^{2n}H^{2n},$$

forment une famille comparable, par la plupart de ses réactions, avec la famille des carbures forméniques. La génération de l'acide benzoïque, soit au moyen de la benzine, soit au moyen du toluène, est de tout point comparable à la génération de l'acide acétique, soit au moyen du formène, soit au moyen de l'hydrure d'éthylène. Il en est de même de la génération de l'aldéhyde benzylique, de l'alcool benzylique et de ses éthers, au moyen du toluène, comparés à la génération de l'aldéhyde éthylique, de l'alcool éthylique et de ses éthers, au moyen de l'hydrure d'éthylène. C'est ce que montrent les formules suivantes :

Carbures..	$C^2H^4 \ldots C^4H^6$,	c'est-à-dire	$C^2H^2(C^2H^4)$	ou	$C^4H^4(H^2)$
	$C^{12}H^6 \ldots C^{14}H^8$,	»	$C^{12}H^4(C^2H^4)$	ou	$C^{14}H^6(H^2)$
Acides	$C^4H^4O^4$,	c'est-à-dire	$C^2O^4(C^2H^4)$	ou	$C^4H^4(O^4)$
	$C^{14}H^6O^4$,	»	$C^2O^4(C^{12}H^6)$	ou	$C^{14}H^6(O^4)$
Alcools ...	$C^4H^6O^2$,	c'est-à-dire.................			$C^4H^4(H^2O^2)$
	$C^{14}H^8O^2$,	»			$C^{14}H^6(H^2O^2)$
Aldéhydes.	$C^4H^4O^2$.	c'est-à-dire	$C^2O^2(C^2H^4)$	ou	$C^4H^2(H^2O^2)(-)$
	$C^{14}H^6O^2$,	»	$C^2O^2(C^{12}H^6)$	ou	$C^{14}H^4(H^2O^2)(-)$

Or, les carbures benzéniques sont beaucoup plus faciles à oxyder que les carbures forméniques, ce qui fournit un contrôle fort important de leur constitution. On peut, en effet, transformer directement les carbures benzéniques dans les acides monobasiques normaux; j'entends par là

les acides qui résultent de la substitution de 1 volume d'oxygène égal au volume de l'hydrogène éliminé et au volume gazeux du carbure soumis à l'oxydation :

$$C^{14}H^{6}(H^{2}) + (O^{4}) - (H^{2}) = C^{14}H^{6}(O^{4}).$$
$$\text{4 vol.} \quad \text{4 vol.} \quad \text{4 vol.} \quad \text{4 vol.}$$

Une telle oxydation peut être produite régulièrement au moyen du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique concentré, comme on le sait depuis quelques années. En poursuivant l'étude des oxydations effectuées par le permanganate de potasse, j'ai reconnu que cet agent oxyde également, et de la même manière, les carbures benzéniques. L'oxydation est très-lente; mais elle offre cet avantage de pouvoir être réalisée à la température ordinaire, sous la seule condition de mettre les corps en contact à l'aide d'une agitation prolongée. Plusieurs jours sont nécessaires pour oxyder quelques grammes de carbure.

Entrons dans les détails, en commençant par le toluène, qui fournit le type le plus simple de ces réactions.

1. *Toluène*. — Le toluène, $C^{14}H^{8}$, est lentement oxydé à froid par le permanganate de potasse pur, et plus rapidement, avec addition d'acide sulfurique.

Il se forme de l'acide benzoïque dans les deux cas :

$$C^{14}H^{8} + O^{6} = C^{14}H^{6}O^{4} + H^{2}O^{2},$$

précisément comme avec l'acide chromique.

En présence d'un excès d'alcali, on obtient en même temps de l'acide oxalique.

Pour isoler l'acide benzoïque formé dans l'oxydation du toluène [1], on rend la liqueur acide, si elle ne l'était déjà; puis on décante le carbure inattaqué, et au besoin on agite la masse inférieure, formée d'eau et de bioxyde de manganèse, avec de l'éther; on évapore le tout, c'est-à-dire le

---

[1] Cette méthode s'applique également à l'acide formé dans l'oxydation du styrolène, etc.

carbure et la solution éthérée, ce qui fournit de l'acide benzoïque impur. Pour le purifier, on le reprend par une solution de carbonate de soude, que l'on porte à l'ébullition, afin de changer l'acide en benzoate de soude, soluble dans l'eau. On ajoute encore de l'eau; on filtre et on sursature la liqueur par l'acide sulfurique dilué : l'acide benzoïque se précipite, en partie immédiatement, en partie pendant le refroidissement de la liqueur.

Un principe neutre, solide, doué d'une odeur aromatique, insoluble dans l'eau et dans les alcalis, mais soluble dans l'éther et dans les carbures, prend aussi naissance en petite quantité pendant l'oxydation du toluène, soit que cette oxydation ait été effectuée par le permanganate, soit par l'acide chromique.

Quoi qu'il en soit de ce composé neutre et accessoire, la formation principale, celle de l'acide benzoïque, au moyen du toluène et du permanganate de potasse, mérite d'être remarquée, comme répondant à une réaction différente de celle que le même agent exerce sur les carbures acétyléniques et éthyléniques. En effet, j'ai montré plus haut que l'oxydation de ces derniers carbures développe comme produit normal un acide bibasique à 8 équivalents d'oxygène, renfermant le même nombre d'équivalents de carbone que le carbure soumis à l'oxydation. Ainsi, l'éthylène, C^4H^4, produit l'acide oxalique

$$C^4H^2O^8;$$

le propylène, C^6H^6, produit l'acide malonique

$$C^6H^4O^8.$$

Il est vrai que certains acides monobasiques à 4 équivalents d'oxygène prennent alors naissance simultanément; mais ce sont des produits secondaires, et ils contiennent moins de carbone dans leur équivalent que le carbure générateur : l'éthylène, C^4H^4, développe seulement de l'acide formique, $C^2H^2O^4$, et non de l'acide acétique, $C^4H^4O^4$, etc.

Le styrolène, $C^{16}H^{8}$, répond aux mêmes analogies, comme on le dira tout à l'heure. Il n'engendre pas un acide bibasique correspondant, tel que l'acide phtalique, $C^{16}H^{6}O^{8}$, mais seulement un acide monobasique, l'acide benzoïque, $C^{14}H^{6}O^{4}$. Or, il est facile de voir que ce dernier acide contient 2 équivalents de carbone de moins que le styrolène primitif; il présente à son égard la même relation que l'acide formique offre à l'égard de l'éthylène.

Au contraire, le toluène, $C^{14}H^{8}$, ne produit ni un acide bibasique à 8 équivalents d'oxygène, tel que $C^{14}H^{4}O^{8}$, ni un acide monobasique à 4 équivalents d'oxygène renfermant moins de carbone, tel que $C^{12}H^{4}O^{4}$; mais il engendre l'acide benzoïque

$$C^{14}H^{6}O^{4},$$

lequel contient le même nombre d'équivalents de carbone que le corps générateur :

$$C^{14}H^{8}\ldots\ldots C^{14}H^{6}O^{4}.$$

2. *Xylène.* — L'homologue suivant, le xylène, $C^{16}H^{10}$, répond à la fois aux analogies du toluène et à celles des carbures éthyléniques; car il fournit simultanément un acide monobasique et un acide bibasique, renfermant tous deux la même proportion de carbone que le corps générateur.

En effet, le xylène, $C^{16}H^{10}$, est lentement oxydé à froid par le permanganate de potasse, en formant de l'acide toluique, monobasique,

$$C^{16}H^{10} + O^{6} = C^{16}H^{8}O^{4} + H^{2}O^{2},$$

et de l'acide téréphtalique, bibasique :

$$C^{16}H^{10} + O^{12} = C^{16}H^{6}O^{8} + 2H^{2}O^{2}.$$

Ces deux acides ont été déjà obtenus au moyen du xylène par MM. Yssel de Schepper et Beilstein [1], qui employaient

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVII, p. 301 (1866), et *Bulletin de la Société Chimique*, nouvelle série, t. V, p. 286.

un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique comme agent d'oxydation.

La solution de permanganate de potasse, agissant sur le xylène, conduit au même résultat, dès la température ordinaire et sous l'influence d'une agitation continuelle, mais au bout d'un temps très-long.

Quand l'oxydation est poussée assez loin, on filtre la liqueur aqueuse, et on y verse de l'acide sulfurique étendu, ce qui précipite un mélange d'acide toluique et d'acide téréphtalique. On isole ces acides et on les traite à froid par l'éther, qui dissout l'acide toluique, en agissant à peine sur l'acide téréphtalique. On évapore l'éther, et on fait recristalliser l'acide toluique dans l'eau bouillante; puis on en vérifie les propriétés.

Quant à l'acide téréphtalique demeuré insoluble, on le redissout dans une solution aqueuse de carbonate de soude, on le reprécipite par un acide, et on répète deux ou trois fois ce traitement; puis on en vérifie les propriétés.

On voit que l'oxydation du xylène représente à la fois les deux types généraux envisagés jusqu'ici, c'est-à-dire la formation d'un acide monobasique, et la formation d'un acide bibasique, lesquels contiennent l'un et l'autre le même nombre d'équivalents de carbone que le corps primitif.

Ces deux formations répondent toutes deux à la substitution dans le carbure de l'hydrogène par l'oxygène, à volumes gazeux égaux :

Carbure...........	$C^{16}H^{10}$,	c'est-à-dire	$C^{16}H^{6}(H^{2})(H^{2})$;
Acide monobasique..	$C^{16}H^{8}O^{4}$,	»	$C^{16}H^{6}(H^{2})(O^{4})$;
Acide bibasique.....	$C^{16}H^{6}O^{8}$,	»	$C^{16}H^{6}(O^{4})(O^{4})$.

3. *Styrolène.* — Le styrolène, $C^{16}H^{8}$, est un autre carbure qui se rattache à la série benzénique, mais par des liens d'une nature un peu différente. Le styrolène, en effet, résulte, comme le toluène, de la substitution d'une partie de l'hydrogène dans la benzine par 1 volume égal d'un autre

carbure d'hydrogène. Seulement ce carbure n'est ni le formène, ni un carbure complet de même ordre ; mais, comme le montre la formule suivante, c'est l'éthylène, C^4H^4 :

$$C^{16}H^8 = C^{12}H^4(C^4H^4),$$

c'est-à-dire un carbure incomplet et qui conserve dans le styrolène la plupart de ses réactions caractéristiques.

Le styrolène, en effet, soumis à l'action oxydante du permanganate de potasse, engendre l'acide benzoïque et l'acide carbonique,

$$C^{16}H^8 + 5O^2 = C^{14}H^6O^4 + C^2O^4 + H^2O^2.$$

C'est la réaction même en vertu de laquelle l'éthylène se change en acide formique

$$C^4H^4 + 5O^2 = C^2H^2O^4 + C^2O^4 + H^2O^2,$$

analogie qui se manifestera plus clairement encore en écrivant l'oxydation du styrolène de la manière suivante :

$$C^{12}H^4(C^4H^4) + 5O^2 = C^{12}H^4(C^2H^2O^4) + C^2O^4 + H^2O^2.$$

La réaction a lieu avec le styrolène, aussi bien dans une liqueur alcaline que dans une liqueur neutre : la transformation du styrolène en acide benzoïque par d'autres agents oxydants est d'ailleurs connue depuis longtemps.

En poursuivant les analogies que je viens de développer, il semble que le styrolène devrait fournir un acide bibasique, $C^{16}H^6O^8$, au même titre que l'éthylène fournit l'acide oxalique :

Éthylène, C^4H^4,	Acide oxalique, $C^4H^2O^8$,
Styrolène, $C^{16}H^8$,	Acide phtalique, $C^{16}H^6O^8$.

Cet acide devrait être l'acide phtalique, acide déjà obtenu, comme on sait, au moyen de la naphtaline [1].

---

[1] Je pense que c'est l'acide phtalique ordinaire qui doit se produire aux dépens du styrolène, et non l'acide téréphtalique ; parce que ce dernier acide dérive d'une molécule diméthylbenzénique, tandis que l'acide phtalique semble dériver d'une molécule éthylbenzénique. En effet, l'acide

J'ai recherché ledit acide phtalique dans l'oxydation du styrolène, mais sans succès suffisant. Les produits acides de l'oxydation opérée dans une liqueur alcaline, ont été ensuite extraits en agitant avec de l'éther la liqueur rendue acide à dessein; mais l'évaporation de la liqueur éthérée n'a guère fourni que de l'acide benzoïque. A peine si cet acide renfermait à l'état de mélange quelques traces d'un autre acide précipitable par l'acétate de plomb, à la façon de l'acide phtalique, mais en proportion trop faible pour être étudié.

La transformation du styrolène en acide benzoïque, aussi bien que celle de l'éthylène en acide formique, méritent encore d'être discutées à un autre point de vue.

En général, on admet que les composés organiques complexes, c'est-à-dire formés par l'addition de deux principes plus simples, se scindent dans les oxydations, en reproduisant, soit ces principes eux-mêmes, soit les dérivés distincts de chacun d'eux : ces dérivés étant connus, on en conclut la constitution du principe qui leur a donné naissance. Par exemple, l'acétone, $C^6H^6O^2$, engendre en s'oxydant de l'a-

---

phtalique résulte de l'oxydation de la naphtaline, dérivée elle-même, comme je l'ai démontré par synthèse directe, soit d'une molécule de benzine et de deux molécules d'éthylène unies avec perte d'hydrogène :

$$C^{20}H^8 = C^{12}H^4(C^4H^2[C^4H^2]),$$

soit, et plus simplement, d'une molécule de styrolène et d'une molécule d'éthylène

$$C^{20}H^8 = C^{16}H^6(C^4H^2).$$

Lorsqu'on oxyde la naphtaline, l'un des résidus éthyléniques, étant brûlé, se change en acide oxalique; tandis que l'autre résidu se complète, sans se séparer du résidu benzénique, et devient de l'acide phtalique,

$$C^{12}H^4(C^4H^2[C^4H^2]) + O^{16} = C^4H^2O^8 + C^{12}H^4(C^4H^2O^8).$$

Au contraire, l'acide téréphtalique résulte de l'oxydation du xylène, dérivé lui-même d'une molécule de benzine et de deux molécules de formène :

$$C^{12}H^4(C^2H^2[C^2H^4]).$$

Lorsqu'on oxyde le xylène, ces deux résidus forméniques échangent de l'hydrogène contre un volume égal d'oxygène.

$$C^{12}H^4(C^2H^2[C^2H^4]) + O^{12} = C^{12}H^4(C^2O^4[C^2H^2O^4]) + 2H^2O^2.$$

cide acétique, $C^4H^4O^4$, et de l'acide formique, $C^2H^2O^4$. On en a conclu que l'acétone résulte de l'union d'un principe renfermant 4 équivalents de carbone avec un principe qui en contient 2. Le même raisonnement a été appliqué dans ces derniers temps à l'amylène, et à divers autres carbures, dont on a conclu la constitution, d'après l'étude des produits obtenus par leur oxydation.

Sans contester l'utilité de cette étude, surtout dans la comparaison des corps isomères, je crois cependant que l'on en a déduit des interprétations trop absolues. En effet, d'une part, un principe formé par l'addition successive de deux composés méthyliques avec un certain générateur, peut fournir les mêmes produits d'oxydation qu'un principe isomère, formé par l'addition d'un composé éthylique avec le même générateur. Il suffit pour cela que les deux résidus méthyliques se brûlent à la fois, en se changeant soit en acide carbonique, soit en quelque autre composé indépendant. Telle serait, par exemple, la formation de l'acétone, $C^6H^6O^2$, au moyen de deux carbures isomères, représentés par la formule $C^{10}H^{10}$, soit le diméthylpropylène, $C^2H^2[C^2H^2(C^6H^6)]$, et l'éthylpropylène, $C^4H^4(C^6H^6)$.

D'autre part, et l'objection prend ici une gravité toute particulière, un dérivé diméthylique d'un certain générateur peut perdre, dans une réaction d'oxydation, l'un des résidus méthyliques qu'il renferme, en fournissant un dérivé monométhylique correspondant. Tandis qu'un corps isomère, dérivé éthylique du même générateur, étant soumis à la même réaction, peut fournir précisément le même dérivé monométhylique : il suffit qu'il s'oxyde partiellement et de telle façon que le résidu éthylique perde la moitié de son carbone, tandis que l'autre moitié demeure unie au générateur primitif, sous la forme du dérivé monométhylique signalé ci-dessus.

En d'autres termes, l'oxydation d'un résidu éthylique n'entraîne pas d'une manière nécessaire son élimination totale.

C'est ce que démontre, par exemple, l'oxydation du styrolène, $C^{12}H^{4}(C^{4}H^{4})$, et celle de l'éthylbenzine, $C^{12}H^{4}(C^{4}H^{6})$. Dans l'oxydation de ces carbures, l'éthylène qui y est inclus perd la moitié de son carbone sous forme d'acide carbonique; tandis que l'autre moitié se change en acide formique, lequel représente un dérivé monométhylique. Mais le dernier acide, au lieu de devenir libre, demeure combiné avec le résidu benzénique qui était précédemment associé à l'éthylène dans le styrolène; il forme ainsi l'acide benzoïque :

$$C^{12}H^{4}(C^{2}H^{2}O^{4}).$$

En vertu d'un mécanisme du même genre, la diéthylbenzine,

$$C^{12}H^{4}[C^{4}H^{4}(C^{4}H^{6})],$$

et la tétraméthylbenzine,

$$C^{12}H^{4}(C^{2}H^{2}\{C^{2}H^{2}[C^{2}H^{2}(C^{2}H^{4})]\}),$$

corps isomères, fournissent tous deux par leur oxydation de l'acide téréphtalique :

$$C^{12}H^{4}[C^{2}O^{4}(C^{2}H^{2}O^{4})].$$

Ce sont là, je le répète, des faits d'une grande importance et dont on retrouve les analogues dans la décomposition des principes organiques par la chaleur.

4. *Benzine.* — Il ne reste plus qu'à étendre ces oxydations au premier terme de la série, c'est-à-dire à la benzine elle-même, $C^{12}H^{6}$. Elle se comporte tout autrement que les carbures homologues.

J'ai trouvé, en effet, que la benzine est attaquée par le permanganate de potasse; mais l'oxydation présente un caractère bien différent, et ne fournit dans aucun cas une proportion appréciable d'un acide comparable à l'acide benzoïque.

La réaction s'effectue également soit dans une liqueur neutre, soit dans une liqueur très-acide, soit dans une li-

queur alcaline. Elle est moins lente dans une liqueur acide que dans les autres cas, sans cependant marcher avec une vitesse bien notable. Au bout de vingt-quatre heures, 3 centièmes de benzine à peine sont détruits dans une liqueur acide. Mais il ne se forme guère que de l'acide carbonique dans cette circonstance.

On obtient de meilleurs résultats dans une liqueur rendue très-fortement alcaline, jusqu'à faire virer la teinte ordinaire du permanganate. Il se forme alors de l'acide oxalique, de l'acide carbonique, une petite quantité d'un acide gras volatil, analogue à l'acide propionique et une trace d'un acide précipitable par l'acétate de plomb basique, mais non par l'acétate de chaux.

La formation de l'acide oxalique, produit principal, peut se représenter d'une manière très-simple par l'équation suivante :

$$C^{12}H^6 + 6O^4 = 3\,C^4H^2O^8.$$

Elle répond à la constitution de la benzine, en tant que ce carbure est formé par la condensation de 3 molécules d'acétylène :

$$C^{12}H^6 = 3\,C^4H^2.$$

Elle est d'ailleurs en accord parfait avec les expériences récentes de M. Tollens ([1]) sur l'oxydation du phénol au moyen du permanganate de potasse.

La formation de l'acide gras volatil mériterait aussi quelque attention. Malheureusement la proportion relative de cet acide est si faible et la réaction est si lente, que je n'ai pu préparer ledit acide gras en quantité suffisante pour en faire une étude approfondie. Mais les résultats que j'ai obtenus dans la réaction de l'acide iodhydrique sur la benzine me portent à admettre la formation de l'acide propionique, $C^6H^6O^4$, dans l'oxydation de la benzine. En effet, on voit

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXVII, p. 517 (1868).

apparaître l'hydrure de propylène, C^6H^8, en grande quantité dans ladite réaction convenablement ménagée [1].

La formation de l'acide propionique pourrait être représentée par l'équation suivante :

$$C^{12}H^6 + 4O^4 = C^6H^6O^4 + 3C^2O^4.$$

Elle s'explique d'ailleurs aisément par les mêmes considérations que j'ai développées tout à l'heure en parlant du styrolène; les trois molécules d'acétylène (résidus éthyliques) qui concourent à former la benzine se brûleraient chacune par moitié, tandis que l'autre moitié du carbone de ces trois résidus demeurerait unie sous forme d'acide propionique.

5. *Oxydation du térébenthène.* — J'ai encore examiné l'action du permanganate de potasse sur un carbure d'une autre série, l'essence de térébenthine, $C^{20}H^{16}$.

Ce carbure est oxydé à froid par une solution aqueuse de permanganate. 10 parties d'essence récemment rectifiée, mises en présence de 500 parties d'eau, ont détruit dans l'espace de quelques heures 28 parties de permanganate de potasse. Le sel doit être ajouté peu à peu et la masse agitée continuellement, en évitant toute élévation de température. Arrivée à ce terme, qui répond exactement à 8 équivalents d'oxygène pour 1 équivalent de carbure :

$$C^{20}H^{16} + O^8,$$

l'oxydation se ralentit extrêmement. Cependant si l'on porte la liqueur à l'ébullition, on peut pousser l'oxydation jusqu'à 9 équivalents d'oxygène et même bien au delà (*voir* plus loin, p. 372)

L'oxydation du térébenthène donne naissance à deux substances distinctes, savoir : un acide, qui représente le produit principal, et un corps neutre, accessoire comme

---

(1) *Bulletin de la Société Chimique*, 2e série, t. IX, p. 21.

quantité, mais intéressant, parce qu'il paraît être le camphre proprement dit, ou plutôt un isomère.

L'acide peut être isolé, en évaporant la dissolution presque à sec et en ajoutant un acide minéral au résidu. Il se sépare un corps résineux, très-fusible, sensiblement soluble dans l'eau froide et très-soluble dans l'eau chaude, dont il se sépare en partie pendant le refroidissement. Les alcalis le dissolvent, l'acétate de plomb le précipite, etc. La pureté de cet acide m'a paru trop incertaine pour le soumettre à l'analyse.

Quant au corps neutre, on l'obtient en chauffant, dans une cornue placée au sein d'un bain-marie, le produit brut de la réaction du permanganate sur l'essence. Il distille de l'eau et une substance liquide, douée d'une forte odeur camphrée. Ce liquide est un mélange de deux principes distincts, savoir : d'une part, une petite quantité d'un liquide oxydable par l'acide nitrique chaud ou par le permanganate; et, d'autre part, un principe cristallisable, doué d'une forte odeur de camphre ordinaire.

On peut séparer ces deux principes l'un de l'autre en faisant bouillir pendant quelques instants leur mélange avec l'acide nitrique, qui résinifie le corps oxydable et dissout simplement le camphre. On étend alors le mélange avec de l'eau, on ajoute un excès d'alcali et on distille. Mais ce procédé ne fournit pas la matière camphrée tout à fait pure; je le signale seulement comme propre à mettre en évidence la constitution de cette matière et son analogie avec le camphre ordinaire.

Il est préférable de distiller dans une petite cornue le mélange de liquide oxydable et de camphre : le liquide oxydable passe d'abord; le camphre se sublime ensuite et cristallise dans le col de la cornue.

L'origine de ce produit, sa résistance à l'acide nitrique, ses propriétés physiques et son odeur ne permettent guère de douter de son analogie avec le camphre ordinaire. Il

s'en distingue cependant par sa cristallisation ; car il se sublime en aiguilles courtes, filiformes et flexibles, douées d'ailleurs de la mollesse et de la plasticité spéciale du camphre ordinaire : c'est sans doute un corps isomère. Malheureusement la proportion de ce produit, tel qu'il est formé aux dépens de l'essence de térébenthine, ne dépasse pas quelques centièmes, ce qui en rend l'étude difficile. Je suis à la recherche des conditions les plus favorables à la formation de ce curieux composé, dont la génération au moyen de l'essence de térébenthine me paraît devoir être représentée par la formule suivante :

$$C^{20}H^{16} + O^2 = C^{20}H^{16}O^2.$$

En résumé :

1° La benzine, $C^{12}H^6$, fournit par oxydation :

Dans une liqueur acide, l'acide carbonique........ $6C^2O^4$,
Dans une liqueur alcaline, l'acide oxalique........ $3C^4H^2O^8$

2° Un carbure méthylbenzénique, $C^{2n}H^{2n-6}$, fournit, par oxydation, les produits de l'union de l'acide carbonique avec la benzine et ses homologues, c'est-à-dire :

L'acide monobasique................. $C^{2n-2}H^{2n-8}(C^2O^4)$,
Et l'acide bibasique.................. $C^{2n-4}H^{2n-10}(2C^2O^4)$,

lesquels sont susceptibles, comme toujours, d'une oxydation consécutive.

RECHERCHES
SUR L'OXYDATION DES PRINCIPES ORGANIQUES.
(3e Mémoire.)

SUR L'OXYDATION DES ACIDES ORGANIQUES;

PAR M. BERTHELOT.

En oxydant l'acétylène, l'éthylène et leurs homologues par le permanganate de potasse, j'ai constaté la formation

de l'acide oxalique et en général celle des acides bibasiques renfermant la même proportion de carbone que le carbure soumis à l'oxydation [1]. Cependant la formation de l'acide bibasique normal, correspondant à chaque carbure, est toujours accompagnée par celle des acides homologues bibasiques et monobasiques, qui renferment une moindre proportion de carbone.

Cette remarque s'applique d'ailleurs, comme on sait, à la plupart des oxydations des principes organiques.

L'interprétation du fait m'a paru devoir être cherchée dans une double série de phénomènes. D'une part l'acide bibasique normal se dédouble en partie, à l'état naissant, en acide monobasique inférieur et acide carbonique :

$$\underbrace{C^6H^4O^8}_{\text{Acide malonique.}} = \underbrace{C^4H^4O^4}_{\text{Acide acétique.}} + \underbrace{C^2O^4}_{\text{Acide carbonique.}}.$$

D'autre part, l'acide monobasique ainsi produit s'oxyde à son tour, à l'état naissant, pour se changer en acide bibasique correspondant :

$$\underbrace{C^4H^4O^4}_{\text{Acide acétique.}} + 3O^2 = \underbrace{C^4H^2O^8}_{\text{Acide oxalique.}} + H^2O^2.$$

La même chaîne de réactions se reproduit ensuite sur le nouvel acide bibasique.

Cette interprétation est la traduction fidèle des faits observés. Toutefois, il m'a semblé qu'elle prendrait un caractère plus démonstratif, si l'on réussissait à changer directement les acides monobasiques en acides bibasiques correspondants, par la réaction même du permanganate.

C'est, en effet, ce que j'ai vérifié.

Aucun acide organique et même aucun principe organique ne résiste d'une manière définitive au permanganate

---

[1] *Voir* le présent volume des *Annales*, p. 343 et 533.

de potasse, ni en solution acide, ni en solution alcaline. Mais la durée des réactions varie beaucoup suivant les corps mis en expérience, circonstance qui permet d'isoler les produits successivement formés.

Entrons dans le détail.

1. *Acide formique*, $C^2H^2O^4$.— On admet en général que l'acide formique est oxydé par le permanganate en solution alcaline, tandis qu'il résiste à une liqueur acide. Or, j'ai observé, d'une part, que l'oxydation dans une liqueur alcaline n'est pas immédiate; de telle façon qu'en opérant à froid et avec des solutions peu alcalines, on peut arriver à constater certaines productions d'acide formique. D'autre part, l'acide formique, mis en ébullition avec une solution de permanganate rendue fortement acide par l'acide sulfurique, la décolore assez rapidement. L'emploi de ce réactif pour doser l'acide formique exige donc des ménagements.

2. *Acide acétique*, $C^4H^4O^4$. — L'acide acétique semble au premier abord sans action sur le permanganate, rendu soit acide, soit alcalin.

Cependant si l'on chauffe à 100 degrés, dans un bain-marie, un ballon à long col renfermant de l'acide acétique et une solution étendue de permanganate neutre, la réduction ne tarde pas à se manifester. Au bout de quinze à vingt heures, elle est déjà considérable; elle produit seulement de l'eau et de l'acide carbonique.

L'acétate de soude, dissous dans une solution neutre de permanganate de potasse, n'exerce à froid aucune action sensible, pendant les premiers jours. Cependant, au bout de trois mois de contact, on obtient une réduction visible, avec production d'un peu de carbonate. A l'ébullition, la réduction est déjà notable au bout de quelques heures. Elle le devient surtout si l'on opère en présence d'une quantité considérable de potasse. Au bout de dix heures, à 100 degrés, on observe la formation d'une quantité très-notable d'acide oxalique.

Ainsi l'acide acétique, en solution alcaline, est changé lentement à 100 degrés par le permanganate en acide oxalique :

$$\underbrace{C^4H^4O^4}_{\text{Acide acétique.}} + 3O^2 = \underbrace{C^4H^2O^8}_{\text{Acide oxalique.}} + H^2O^2.$$

C'est précisément la réaction dont j'avais admis l'existence à l'état naissant : on voit qu'elle a lieu même sur l'acide acétique déjà formé, quoique avec plus de lenteur.

3. *Acide oxalique*, $C^4H^2O^8$. — On sait avec quelle promptitude l'acide oxalique est brûlé par le permanganate, dans une liqueur acide. J'ai reconnu qu'il pouvait être également oxydé dans une liqueur fortement alcaline, en opérant à 100 degrés. Mais la réaction est excessivement lente et exige un grand nombre d'heures pour devenir notable : elle est négligeable dans la plupart des circonstances. Le fait même de son existence n'en est pas moins digne d'intérêt.

Les homologues des acides acétique et oxalique sont beaucoup plus oxydables par le permanganate, bien qu'ils présentent une certaine résistance à l'action de ce réactif.

4. Sans insister sur l'*acide malonique*, $C^6H^4O^8$, dont j'ai constaté la réaction lente à 100 degrés sur le permanganate, soit acide, soit alcalin, je vais m'arrêter davantage sur les acides butyrique et succinique.

5. *Acide butyrique*, $C^8H^8O^4$. — L'acide butyrique est oxydé lentement par le permanganate neutre. Mais j'ai surtout étudié l'oxydation dans une liqueur alcaline, afin de prévenir, autant que possible, la destruction des acides bibasiques. A cet effet, j'ai dissous 10 parties d'acide butyrique dans 1200 parties d'eau, en présence de 60 parties de potasse. Cette liqueur décolore peu à peu le permanganate, soit à froid, soit et mieux à 100 degrés. J'ai prolongé l'expérience à 100 degrés, pendant plusieurs jours, jusqu'à

ce que l'acide butyrique eût détruit un peu plus que son poids de permanganate. La liqueur renfermait alors une quantité considérable de carbonate, d'oxalate et une petite quantité de succinate, sans préjudice de l'acétate et du propionate.

Voici comment j'ai isolé ces divers acides.

J'ai d'abord acidulé la liqueur par l'acide chlorhydrique, j'ai fait bouillir un moment, puis j'ai ajouté une goutte d'ammoniaque et précipité par le chlorure de calcium : le précipité obtenu était constitué par de l'oxalate de chaux, renfermant une petite quantité d'un sel analogue plus carboné, probablement de malonate. J'ai retiré de ce sel l'acide oxalique en nature et cristallisé.

D'autre part, j'ai filtré la liqueur séparée de l'oxalate et je l'ai évaporée au bain-marie, en éliminant successivement le chlorure de potassium par cristallisation. Le dernier résidu, amené ainsi à un très-petit volume et évaporé à sec, a été rendu fortement acide par quelques gouttes d'acide chlorhydrique, puis agité à plusieurs reprises avec un volume considérable d'éther purifié. Ce dernier, évaporé à sec, a laissé un acide cristallin, doué des propriétés (cristallisation spéciale, sublimation) et des réactions de l'acide succinique. J'ai vérifié en outre la solubilité du sel calcaire dans l'eau et sa précipitation par l'alcool, les mêmes propriétés du sel magnésien, la précipitation du perchlorure de fer neutre par la solution du succinate de magnésie, etc.

La proportion de l'acide succinique ainsi formé aux dépens de l'acide butyrique est très-peu considérable, ce que j'expliquerai tout à l'heure. Sa formation même au moyen de l'acide butyrique est le résultat essentiel sur lequel j'appelle l'attention :

$$\underbrace{C^8H^8O^4}_{\text{Acide butyrique.}} + 3O^2 = \underbrace{C^8H^6O^8}_{\text{Acide succinique.}} + H^2O^2.$$

Elle s'accorde d'une part, avec la formation de l'acide succinique au moyen de l'acide butyrique et de l'acide nitrique, observée par M. Dessaignes, et d'autre part avec la formation de l'acide oxalique au moyen de l'acide acétique, signalée plus haut.

En même temps que l'acide succinique, prennent naissance les acides volatils, homologues inférieurs de l'acide butyrique; je m'en suis assuré dans un essai spécial, par l'analyse des sels de baryte obtenus au moyen des acides volatils. Ceux-ci ont été séparés par saturation fractionnée, opération qui s'exécute conformément à une méthode bien connue (*voir* plus loin, p. 381). La proportion des acides propionique et acétique ainsi formés ne dépassait guère le cinquième du poids de l'acide butyrique primitif.

Pour expliquer ce faible rendement, il suffit de remarquer que les homologues de l'acide butyrique sont graduellement oxydés par le permanganate de potasse et changés en oxalate et en carbonate, dans les conditions de l'expérience. La quantité que l'on observe n'est donc que la différence de deux réactions.

Je vais établir que la même observation explique pourquoi l'acide succinique ne se manifeste qu'en proportion peu considérable.

6. *Acide succinique,* $C^8H^6O^8$. — En effet, l'acide succinique, bouilli avec une solution neutre de permanganate de potasse, la réduit lentement. La réduction s'opère également à 100 degrés, en présence de l'acide sulfurique. En opérant en présence d'une grande quantité de potasse, j'ai observé déjà au bout de deux heures, à 100 degrés, la formation d'une production très-notable d'acide oxalique.

7. *Acide phtalique,* $C^{16}H^6O^8$. — L'acide phtalique, bouilli avec une solution de permanganate, soit neutre, soit acide, s'attaque également, quoique avec lenteur.

Je ne m'étendrai pas davantage sur ces résultats : ils jus-

tifient les interprétations exposées au début de cette Note.

8. On voit, je le répète, que la réaction du permanganate de potasse sur les principes organiques est illimitée. On peut, en effet, parvenir à réduire ces principes entièrement, ou presque entièrement, en eau et en acide carbonique, à l'aide du susdit réactif. Comme exemple de ces réactions complètes, je citerai l'essence de térébenthine. En opérant à froid, dans une liqueur très-acide et par une réaction prolongée pendant un an, j'ai transformé le carbure à peu près en totalité en eau et en acide carbonique. J'ai fait une observation semblable sur l'acétone, en opérant à froid et dans une liqueur très-alcaline.

RECHERCHES

SUR L'OXYDATION DES PRINCIPES ORGANIQUES.

(4e Mémoire.)

SUR L'EMPLOI DU PERMANGANATE DE POTASSE COMME AGENT D'OXYDATION;

Par M. BERTHELOT.

L'emploi du permanganate de potasse dans l'oxydation des carbures d'hydrogène et des autres principes organiques donne lieu à quelques remarques essentielles, soit au point de vue de l'exécution des expériences, soit à celui de la théorie des phénomènes. Je grouperai ces remarques sous quatre chefs distincts, savoir :

I. Conditions des expériences;
II. Analyse des produits;
III. Rôle de la neutralité dans les oxydations;
IV. Phénomènes thermochimiques.

I. — Conditions des expériences.

1. *Pureté du réactif.*

Le permanganate de potasse est fourni par le commerce sous forme cristallisée; cependant il renferme diverses impuretés, qui tirent leur origine des procédés employés pour sa préparation : on peut y rencontrer de petites quantités de chlorate de potasse, de nitrate de potasse, de chlorure de potassium, enfin de carbonate ou de sulfate de potasse.

Ces divers sels n'exercent pas d'influence sensible sur les oxydations effectuées dans des liqueurs alcalines; mais les trois premiers, même en faible proportion, modifient souvent beaucoup les oxydations effectuées dans des liqueurs acides.

En outre, la présence de ces divers sels est nuisible dans l'analyse ultérieure des produits. Par exemple, la présence d'un sulfate entrave la recherche de l'acide oxalique et celle des autres acides bibasiques; attendu que les réactifs qui précipitent ces derniers acides, tels que les sels calcaires ou plombiques, précipitent aussi les sulfates.

La recherche des acides volatils est également entravée par la présence des chlorures, chlorates, nitrates, parce que ces sels, traités par l'acide sulfurique étendu, donnent naissance à des acides volatils, qui distillent en même temps que les acides organiques. Les acides nitrique et chlorique exercent, en outre, une action oxydante capable d'altérer certains corps, l'acide formique spécialement. La présence de l'acide chlorhydrique rend plus difficile la recherche de l'acide formique au moyen des sels d'argent, etc.

En raison de ces circonstances et de quelques autres encore que je passe sous silence, il est indispensable, dans la plupart des cas, de purifier le permanganate de potasse par de nouvelles cristallisations, jusqu'à ce que ce sel ne renferme plus ni chlorures, ni chlorates, ni sulfates, ni nitrates.

Pour s'assurer de sa pureté, on mélange ce sel avec un peu de formiate ou d'acétate pur, et on projette quelques parcelles du mélange dans un tube de verre fortement chauffé : on reprend par l'eau, et la liqueur ne doit renfermer ensuite ni chlorure, ni sulfate.

Quant à la présence des nitrates, on la reconnaît en distillant une solution étendue de permanganate avec de l'acide sulfurique et en recherchant l'acide nitrique dans le produit volatil.

2. *Température des réactions.*

Le permanganate peut être employé soit à la température ordinaire, soit à 100 degrés.

A 100 degrés, les réactions sont bien plus rapides et plus profondes. C'est ainsi que l'acide formique peut subsister pendant un certain temps dans une solution alcaline de permanganate à la température ordinaire; tandis qu'il est détruit immédiatement à 100 degrés.

Aussi, lorsque l'on veut observer les premiers produits d'oxydation, il vaut mieux opérer à la température ordinaire. Les actions exigent alors plusieurs jours ou même plusieurs semaines pour s'accomplir; elles peuvent même se prolonger pendant des mois et des années, parce que les produits formés d'abord ne sont pas inaltérables par le permanganate; mais ils s'oxydent à leur tour avec une lenteur de plus en plus grande. On a cité plus haut divers faits de ce genre, en parlant de l'oxydation des acides organiques.

3. *Manière d'opérer.*

On opère toujours avec des solutions aqueuses de permanganate : l'emploi du sel sec ou simplement humecté détermine des actions violentes et parfois des explosions. Avec les solutions aqueuses, les actions sont plus régulières. Il est bon de faire réagir des solutions renfer-

mant un poids connu de sel sous un volume déterminé, 10 ou 15 grammes par litre, par exemple.

Ces dissolutions peuvent être neutres, ou bien additionnées d'acide sulfurique, ou bien encore additionnées de potasse; de là résultent dans l'oxydation des différences très-importantes et sur lesquelles je reviendrai tout à l'heure avec détail.

On peut soit faire agir tout d'un coup sur le corps oxydable la totalité du permanganate que l'on veut mettre en réaction; soit ajouter ce réactif par centimètres cubes successifs et au moyen d'une burette graduée; ce qui permet mieux de suivre les phases successives des réactions.

4. *Titrage de l'oxygène.*

Dans un cas comme dans l'autre, l'emploi d'un poids connu du corps oxydable et celui d'une solution titrée de permanganate permettent d'évaluer les quantités d'oxygène fixées sur un équivalent dudit corps oxydable.

Cette évaluation se fait directement, quand les liqueurs sont décolorées; sinon on doit évaluer l'excès du permanganate contenu dans la liqueur au moyen d'un formiate titré ou de l'acide oxalique, suivant les cas, et comme il va être dit tout à l'heure en parlant de la décoloration des liqueurs.

Enfin, pour la rigueur de ces calculs, l'état d'oxydation finale des oxydes de manganèse est essentiel à considérer. Dans une liqueur alcaline, c'est du bioxyde qui se précipite; dans une liqueur très-acide et bouillante, tout demeure dissous à l'état de protosel de manganèse. Mais si la liqueur n'est pas très-acide, ou si l'on opère à froid, il se précipite un oxyde de manganèse de composition variable. On doit alors recueillir cet oxyde et le laver par décantation (1); puis on détermine la proportion d'oxygène

(1) Quand la liqueur renferme un excès de permanganate, il ne faut pas la

qu'il renferme en excès sur la composition du protoxyde, en suivant la marche indiquée par M. Péan de Saint-Gilles dans son Mémoire ([1]).

5. *Décoloration des liqueurs.*

Dans l'analyse des produits, deux cas peuvent se présenter : ou bien la liqueur est complétement décolorée, ou bien elle renferme encore un excès de permanganate.

Si elle est décolorée et parfaitement claire, on procède à la recherche des acides volatils ou fixes, d'après les méthodes qui vont être indiquées ci-dessous.

Parfois la liqueur décolorée demeure trouble, en raison de la présence d'un peu de bioxyde ou de sesquioxyde de manganèse en suspension. Cet accident arrive surtout dans les liqueurs neutres ou faiblement alcalines, et lorsqu'on opère à froid. Il suffit en général de porter la liqueur à l'ébullition pour la voir s'éclaircir; on filtre, ou l'on décante, et on procède à l'analyse.

Quand la liqueur renferme un excès de permanganate, il est nécessaire de détruire cet excès; soit afin d'empêcher les réactions ultérieures, lorsque la marche de l'analyse exige que l'on transforme une liqueur alcaline en une liqueur acide; soit afin d'éviter les précipités dus aux réactions propres du permanganate sur les réactifs d'analyse.

Distinguons les liqueurs acides et les liqueurs alcalines.

Si la liqueur est acide, on la porte à l'ébullition et on y ajoute goutte à goutte une solution étendue d'acide oxalique pur, jusqu'à décoloration. Cet acide, étant changé en acide carbonique, n'introduit aucune substance nuisible à l'analyse. En opérant avec une liqueur titrée, on peut apprécier ainsi la quantité de permanganate excédante.

---

filtrer sur du papier qui serait, comme on sait, oxydé; mais on procède alors par décantation.

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LV, p. 376.

Si la liqueur est alcaline, on recherche d'abord sur un échantillon la présence de l'acide formique; il suffit à cette fin de rendre la liqueur acide, de faire bouillir et de détruire à l'aide de l'acide oxalique l'excès du permanganate (dans le cas où il ne serait pas déjà détruit par le seul fait de l'ébullition). Enfin on distille avec précaution : on recherche l'acide formique dans le produit volatil.

Après cette épreuve faite sur une partie des liqueurs, on porte à l'ébullition le surplus de la liqueur alcaline, ce qui suffit souvent pour la décolorer, surtout si elle contient de l'acide formique; sinon on y verse goutte à goutte une solution étendue de formiate de soude (bien pur et exempt de sulfates et de chlorures), jusqu'au moment précis de la décoloration. Cette solution doit être titrée à l'avance, lorsque l'on veut évaluer l'excès de permanganate qui subsiste à la température de l'ébullition.

II. — Analyse des produits.

Je comprends sous ce titre la recherche qualitative des substances que j'ai rencontrées dans mes expériences, savoir :

1° Acides gras volatils et monobasiques, $C^{2n}H^{2n}O^4$: acides formique, acétique, propionique, butyrique, etc.;

2° Acides aromatiques monobasiques, $C^{2n}H^{2n-8}O^4$: acides benzoïque, toluique, etc.;

3° Acides gras bibasiques, $C^{2n}H^{2n-2}O^8$: acides oxalique, malonique, succinique, etc.;

4° Acides bibasiques aromatiques, $C^{2n}H^{2n-10}O^8$: acides téréphtalique et phtalique.

Bien que les procédés que j'ai employés soient connus en grande partie, leur combinaison méthodique offre des détails nouveaux, et je crois utile de les réunir ici pour l'usage des personnes qui auront à exécuter des expériences analogues.

1. *Acides gras volatils avec la vapeur d'eau*, $C^{2n}H^{2n}O^{4}$.

Pour isoler ces acides, on commence par décolorer la liqueur, puis on la rend fortement acide par l'acide sulfurique, et on distille avec précaution. A mesure que l'eau passe dans le récipient, on la remplace dans la cornue par de nouvelle eau pure, jusqu'à ce que la liqueur qui distille ne présente plus qu'une réaction acide presque insensible.

Le liquide distillé renferme les acides volatils, mêlés avec une trace d'acide sulfurique; on sature par le carbonate de baryte pur (préparé par précipitation); on fait bouillir, on filtre et on évapore au bain-marie. Dès que la liqueur commence à déposer des cristaux, on la laisse refroidir. Au bout d'une demi-journée, on sépare les premiers cristaux; puis on concentre de nouveau, de façon à obtenir une seconde cristallisation; et ainsi de suite. En opérant ainsi, on réussit d'ordinaire à isoler du premier coup le formiate de baryte pur et à obtenir une série d'autres sels de baryte, sur lesquels nous allons revenir.

Examinons les divers cas qui peuvent se présenter.

I. *Acide formique*, $C^{2}H^{2}O^{4}$. — Quand cet acide est pur et obtenu sous forme de sel de baryte, comme il vient d'être dit, on le reconnaît aisément aux caractères suivants :

1° Le formiate de baryte, traité par l'acide sulfurique concentré, dégage à une très-douce chaleur, et au-dessous de 100 degrés, de l'oxyde de carbone parfaitement pur, sans que la matière se carbonise.

2° 100 parties de formiate de baryte séchées à 100 degrés fournissent 60,4 parties de baryum à l'analyse (sous forme de carbonate ou de sulfate).

3° Le formiate de baryte, bouilli avec une solution de nitrate d'argent, la réduit avec production d'argent métallique. Cette réaction ne réussit bien que dans des liqueurs neutres ou à peu près neutres, surtout lorsqu'on a affaire à des traces de formiate.

4° Le formiate de baryte à l'ébullition réduit aussi la solution de bichlorure de mercure en protochlorure blanc et insoluble.

5° Enfin le formiate de baryte réduit les solutions alcalines et bouillantes de permanganate.

6° La forme cristalline des formiates de baryte et de plomb est caractéristique, surtout lorsque l'on évapore quelques gouttes de la solution sous le foyer du microscope.

7° Le formiate de baryte, en solution concentrée, produit avec l'acétate de plomb un précipité cristallisé de formiate de plomb.

8° Ce même sel, traité par l'acide sulfurique étendu d'un volume d'eau, donne lieu à l'odeur propre de l'acide formique. Traité par un mélange d'acide sulfurique et d'alcool, il donne lieu à de l'éther formique, dont l'odeur est également caractéristique.

Quand l'acide formique est mélangé avec des acides volatils analogues, on peut encore constater la réaction du nitrate d'argent, du bichlorure de mercure et du permanganate de potasse sur les sels neutres de cet acide. On peut aussi précipiter le formiate de plomb au sein de la solution très-concentrée des sels de baryte ([1]), pourvu que le formiate de baryte s'y rencontre en proportion notable. Enfin, la production de l'oxyde de carbone au bain-marie et sous l'influence de l'acide sulfurique étendu d'une petite quantité d'eau peut toujours être vérifiée. Mais les autres caractères sont en défaut dans le cas d'un mélange.

En général, il faut tâcher d'isoler en nature le formiate de baryte ou le formiate de plomb, la présence d'un principe organique ne pouvant être regardée comme absolument certaine que lorsque ce principe a été séparé de tous les autres, soit à l'état libre, soit à l'état d'une combinaison définie et susceptible de le reproduire à l'état libre.

([1]) La moindre trace d'acide chlorhydrique rendrait cette réaction incorrecte.

La présence de l'acide formique étant constatée, il faut le séparer ou le détruire, pour pouvoir rechercher ensuite les autres acides organiques.

On réussit assez bien à le séparer, quand on opère sur des quantités notables de matière, en procédant par la cristallisation successive des sels de baryte et en faisant recristalliser les sels d'abord obtenus, jusqu'à ce que les cristaux demeurent sans action sensible sur le nitrate d'argent.

Pour détruire l'acide formique, on peut employer trois procédés :

1° Faire bouillir la liqueur primitive et rendue alcaline, avant toute séparation, avec un excès de permanganate : il suffit d'une ou deux minutes d'ébullition ; mais il ne faut pas prolonger la réaction, afin de ne pas oxyder les autres acides.

2° Faire bouillir les sels de baryte avec un certain volume d'eau et un excès de sulfate d'argent, puis filtrer les liqueurs bouillantes : l'acide formique est détruit, et la liqueur dépose le plus souvent par refroidissement l'acétate d'argent, le propionate, etc. On peut étudier ces sels en nature ; mais il vaut mieux en régénérer les acides volatils par le procédé ordinaire (p. 378).

3° Traiter les sels de baryte à 100 degrés, dans un matras, par l'acide sulfurique étendu d'une petite quantité d'eau. On évite l'évaporation. Quand le dégagement d'oxyde de carbone a cessé, on étend la liqueur d'un volume d'eau considérable, puis on précipite l'acide sulfurique par le carbonate de baryte. On fait bouillir, on filtre et on évapore, de façon à obtenir les sels de baryte. On peut aussi distiller la liqueur étendue et saturer le produit par le carbonate de baryte.

Parmi ces trois procédés, le premier est le plus commode dans le cas qui nous occupe, puisqu'il n'introduit aucune substance nouvelle. Mais il exige qu'une portion

de la liqueur, un quart par exemple, soit consacrée à la recherche spéciale de l'acide formique.

Dans tous les cas, je le répète, il faut détruire l'acide formique avant de procéder à la recherche des autres acides.

II. *Acide acétique*, $C^4H^4O^4$. — L'acide acétique doit être isolé d'abord sous forme d'acétate de baryte, en suivant la marche sus-indiquée, soit que l'acide acétique existe seul, soit qu'il soit mêlé uniquement avec l'acide formique.

Quand il est mêlé avec les acides butyrique, valérique, etc., on peut encore le séparer par la méthode des saturations fractionnées, conformément aux indications de M. Liebig.

En effet, l'acide acétique déplace de leurs sels les acides propionique, butyrique et valérique. Si donc on sature un mélange d'acide acétique et desdits acides par une quantité d'alcali un peu supérieure à la quantité nécessaire pour neutraliser l'acide acétique, mais insuffisante pour neutraliser la totalité des autres acides, ce sont lesdits acides qui passeront à la distillation.

La même chose arrivera si l'on ajoute à un mélange des sels neutres formés par lesdits acides une quantité d'acide sulfurique insuffisante pour s'unir à la totalité de la base.

Dans la pratique, lorsque l'on a affaire à un mélange en proportions inconnues, on dose d'abord la base contenue dans un poids connu de ces sels mélangés, puis on dissout la totalité des sels dans l'eau, après en avoir déterminé le poids: on ajoute alors à la liqueur une quantité d'acide sulfurique équivalente au quart de la base, et on distille, en renouvelant à mesure l'eau vaporisée. On met à part le premier quart des acides ainsi distillés; puis on déplace un second quart des acides, et ainsi de suite. On transforme ensuite ces diverses fractions en sels de baryte, et on détermine la proportion de baryum contenue dans chacun d'eux. On compare cette proportion avec la composition normale des sels suivants :

100 acétate de baryte renferment baryum				...	53,7;
»	propionate	»	»	» ...	48,4;
»	butyrate	»	»	» ...	44,0;
»	valérate	»	»	» ..	40,4;
»	caproate	»	»	» ...	37,3.

Si les quatre parties successivement obtenues fournissent un sel de baryte de même composition, la nature de l'acide volatil est par là même déterminée, et cet acide est unique.

Si les compositions sont différentes et que la dernière portion réponde à l'acide acétique, l'existence de celui-ci sera démontrée.

La première portion répond aussi le plus souvent à la composition d'un sel défini, surtout si l'on a affaire seulement à un mélange de deux acides.

Dans les cas plus compliqués, on obtiendra des compositions intermédiaires, et l'on reprendra le dernier quart et le premier quart; on séparera de nouveau chacun d'eux en plusieurs portions distinctes, par la même méthode des saturations fractionnées.

Dans l'emploi de cette méthode, il est bon de savoir que, si l'acide acétique, $C^4H^4O^4$, déplace les acides homologues de formule plus élevée, il n'en est pas de même de ces derniers entre eux. Par exemple, l'acide butyrique, $C^8H^8O^4$, est déplacé par l'acide valérique, $C^{10}H^{10}O^4$, dont la formule est plus élevée.

La méthode qui vient d'être exposée est jusqu'ici la seule qui permette de séparer avec certitude l'acide acétique des acides homologues.

L'acide acétique, une fois isolé, est caractérisé par son odeur propre, sa solubilité dans l'eau en toutes proportions et dans toutes les conditions, l'odeur de son éther, enfin et surtout par le dosage du baryum ou de l'argent dans les acétates correspondants. Ces derniers dosages sont les seuls caractères certains de la pureté de l'acide acétique.

III. *Acide propionique*, $C^6H^6O^4$. — Cet acide, mêlé avec les acides formique et acétique, peut en être séparé en détruisant d'abord l'acide formique, puis en procédant par saturation fractionnée, comme il vient d'être dit.

L'acide propionique, une fois isolé, est caractérisé par son odeur aigre et désagréable, par sa solubilité dans l'eau pure, par sa séparation en couche huileuse dans une solution de propionate de chaux très-concentrée et dans laquelle on introduit un acide; mais il suffit d'ajouter à cette liqueur une petite quantité d'eau pour redissoudre l'acide propionique. Le dosage du baryum ou de l'argent dans un propionate constitue le seul caractère certain de la pureté de l'acide propionique.

Il faut en outre vérifier que l'on n'a pas affaire à un mélange d'acétate et de butyrate, circonstance qui se présente très-souvent dans les analyses et qui peut fournir des sels de baryte ou d'argent ayant exactement la composition d'un propionate. On y parvient, en soumettant le sel brut qui offre ladite composition à une nouvelle séparation en diverses portions, par la méthode des saturations fractionnées: si ce sel est réellement un propionate, les diverses fractions doivent offrir une composition invariable.

IV. *Acide butyrique*, $C^8H^8O^4$. — Cet acide peut être isolé par saturation fractionnée, surtout s'il est mêlé seulement avec un seul acide homologue, ou s'il est en proportion prédominante.

Son odeur forte et fétide et celle de son éther sont assez caractéristiques. L'acide est fort soluble dans l'eau; mais il en est séparé par le chlorure de calcium et par divers autres sels, bien plus aisément que l'acide propionique. Il bout vers 163 degrés: ce caractère ne peut être vérifié que sur des quantités un peu notables de matière.

Le dosage du baryum ou de l'argent dans le butyrate de baryte ou d'argent, et l'invariabilité de composition des diverses portions de ces sels, obtenues à la suite d'une nou-

velle saturation fractionnée, constituent les seuls caractères certains de la pureté de l'acide butyrique.

V. *Acide valérique*, $C^{10}H^{10}O^{4}$.— Les mêmes remarques s'appliquent à l'acide valérique. L'odeur de cet acide est fétide et aromatique; celle de son éther rappelle l'ananas. L'acide est peu soluble dans l'eau, et il se sépare de ses sels sous forme huileuse par l'addition d'un acide. Il bout à 175 degrés.

En général, la présence des acides supérieurs à l'acide acétique peut être reconnue aisément par l'odeur forte et spéciale que prennent les liqueurs qui les renferment, lorsqu'on y verse un peu d'acide sulfurique. On peut les séparer de ces liqueurs très-rapidement, en y versant de l'acide sulfurique et en agitant avec de l'éther; on décante l'éther, qui renferme la presque totalité des acides valérique et butyrique, ainsi qu'une portion notable des acides propionique, acétique, formique; puis on agite l'éther avec un peu d'hydrate de baryte, ou de chaux éteinte, délayé dans de l'eau. On décante la partie aqueuse qui renferme les sels calcaires des acides gras, etc.

Ce procédé est expéditif; mais il ne sépare ni les acides monobasiques les uns des autres, ni ces acides des acides bibasiques; car l'éther enlève à l'eau une portion des acides succinique, malonique, etc., que l'eau renferme en dissolution. Cependant l'emploi de ce procédé peut rendre des services dans les cas compliqués, ou bien en présence des chlorures et des nitrates. En effet les derniers sels fournissent des acides volatils à la distillation; tandis qu'ils ne cèdent les mêmes acides à l'éther qu'en proportion insignifiante, pourvu qu'on ait soin d'opérer en présence de beaucoup d'eau.

2. *Acides bibasiques de la série grasse*, $C^{2n}H^{2n-2}O^{8}$.

Je parlerai seulement des acides oxalique, malonique et succinique, les seuls que j'ai examinés en détail dans ces

présentes recherches. Je rappellerai que la recherche de ces acides exige l'emploi préalable d'un permanganate bien exempt de sulfates, de chlorures et de nitrates.

I. *Acide oxalique*, $C^4H^2O^8$. — Cet acide ne peut exister en présence du permanganate que dans des liqueurs alcalines. Qu'il existe seul ou en présence d'autres acides, on le sépare par le procédé suivant : on détruit d'abord l'excès de permanganate, s'il y a lieu, au moyen du formiate de soude (*voir* p. 377) ; puis on rend la liqueur légèrement acide par l'acide acétique, et on y verse une solution étendue d'acétate de chaux (exempt de chlorures et de sulfates). L'oxalate de chaux ne tarde pas à se précipiter. Au bout d'une demi-journée de repos, on le recueille, soit par décantation, soit sur un petit filtre sans plis, et on met à part la liqueur. L'oxalate de chaux est alors lavé à l'eau distillée tiède, puis on le transforme en oxalate d'argent, en le faisant digérer pendant quelques heures avec une solution d'azotate d'argent. On lave l'oxalate d'argent, on le décompose par l'acide sulfhydrique et on évapore avec précaution : on obtient ainsi l'acide oxalique pur et cristallisé, avec tous ses caractères.

Je rappellerai parmi ces caractères la précipitation d'une solution de sulfate de chaux par l'acide oxalique pur, propriété qui n'appartient à aucun autre acide organique.

On vérifie encore l'existence de l'acide oxalique, en décomposant à 100 degrés une portion de l'oxalate de chaux par l'acide sulfurique concentré, opération qui a lieu sans carbonisation et qui donne naissance à l'acide carbonique et à l'oxyde de carbone, à volumes gazeux égaux.

Enfin, il est bon de doser le calcium dans l'oxalate de chaux, par calcination. Lorqu'on opère avec l'oxalate de chaux précipité directement dans des liqueurs qui renferment des malonates, le dosage de la chaux fournit en général des nombres un peu faibles, parce que l'oxalate de chaux en se précipitant entraîne un peu de malonate.

contenu de la cornue par du carbonate de baryte, ce qui précipite l'acide sulfurique et presque tout l'acide oxalique. On filtre, on achève de précipiter l'acide oxalique par l'acétate de chaux, et on précipite les acides malonique et succinique contenus dans la liqueur, au moyen de l'acétate de plomb tribasique.

La même marche s'applique aux oxydations effectuées par le permanganate dans une liqueur acide.

J'arrive au second groupe, celui des acides aromatiques.

3. *Acides aromatiques monobasiques.*

Je m'occuperai seulement des acides benzoïque et toluique, les seuls que j'ai rencontrés dans mes expériences d'oxydation.

Lorsqu'on oxyde un carbure par le permanganate de potasse, avec addition d'acide sulfurique, les acides benzoïque et analogues demeurent dissous dans l'excès de carbure inattaqué : on décante celui-ci, et l'on agite la liqueur aqueuse avec de l'éther lavé à l'eau préalablement. On réunit le carbure et la couche éthérée ; on les filtre, pour séparer l'eau restée en suspension, et l'on évapore le tout. On reprend le résidu par une solution de carbonate de soude, laquelle dissout l'acide benzoïque et ses analogues avec effervescence, en laissant insolubles les produits neutres de l'oxydation. On filtre, on verse un acide dans la liqueur et on agite avec de l'éther purifié. Ce dernier, étant évaporé spontanément, abandonne l'acide aromatique sous forme cristallisée.

Lorsque l'on oxyde un carbure par le permanganate de potasse dans une liqueur alcaline, l'acide benzoïque et ses analogues entrent en dissolution sous forme de sels neutres. On filtre la liqueur, après l'avoir décolorée ; on y verse de l'acide sulfurique, et on agite avec de l'éther purifié, lequel dissout les acides et les abandonne sous forme cristallisée par évaporation.

Les acides ainsi obtenus doivent être soumis à une nouvelle cristallisation dans l'eau bouillante.

I. *Acide benzoïque*, $C^{14}H^{6}O^{4}$. — L'acide benzoïque est caractérisé par sa cristallisation et son aspect. Il fond à 120 degrés; il se sublime par la chaleur, avec une odeur suffocante et spéciale. L'odeur de son éther est également propre. Les benzoates de baryte et de chaux cristallisent sous des formes caractéristiques. L'acide benzoïque ne précipite pas les solutions aqueuses d'acétate de plomb, soit neutre, soit tribasique.

Enfin, les benzoates alcalins distillés fournissent de la benzine, carbure dont il est facile de caractériser les plus faibles proportions ([1]).

Pour vérifier la pureté de l'acide benzoïque, il est bon d'en déterminer l'équivalent. A cet effet on peut, soit doser le baryum du benzoate de baryte (36,1 pour 100); soit déterminer, au moyen de l'eau de baryte titrée, le titre acide d'un poids connu d'acide benzoïque, après avoir fait recristalliser cet acide dans l'eau et l'avoir séché à froid sous une cloche renfermant de l'acide sulfurique.

II. *Acide toluique*, $C^{16}H^{8}O^{4}$. — Cet acide est très-analogue à l'acide benzoïque. Il fond à 175 degrés. Ses cristaux sont d'ordinaire plus menus, et il est moins soluble dans l'eau que l'acide benzoïque; ce qui permet de séparer les deux acides par cristallisation.

La pureté de l'acide toluique doit être vérifiée, soit par le dosage du baryum dans le sel de baryte, soit par la détermination du titre acide de l'acide pur, comme ci-dessus.

4. *Acides aromatiques bibasiques.*

Je parlerai seulement des acides phtalique et téréphtalique, acides isomères, tous deux représentés par la formule $C^{16}H^{6}O^{8}$.

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XII, p. 162.

I. *Acide phtalique.* — L'acide phtalique peut être séparé des liqueurs qui le renferment, en rendant ces liqueurs acides, et en les agitant à plusieurs reprises avec de l'éther : on évapore l'éther, on redissout dans l'eau le mélange des acides obtenus, et on précipite par l'acétate de plomb neutre ou basique, afin de séparer l'acide phtalique de l'acide benzoïque. On décompose ensuite le sel de plomb, soit par l'hydrogène sulfuré, soit par l'acide sulfurique.

On peut encore transformer le mélange des acides solubles dans l'éther en sels de baryte, lesquels sont solubles dans l'eau. A cette fin il suffit d'agiter la solution éthérée des acides avec de l'eau de baryte; on sépare la couche aqueuse, puis on ajoute à l'eau son volume d'alcool, ce qui précipite le phtalate de baryte.

Lorsque les liqueurs ne renferment ni acide sulfurique, ni acide chlorhydrique, on peut précipiter du premier coup l'acide phtalique par l'acétate de plomb, sans passer par un traitement éthéré.

L'acide phtalique se présente sous la forme de belles aiguilles brillantes, solubles dans 130 parties d'eau froide, beaucoup plus solubles à chaud, fusibles vers 180 degrés, sublimables à une haute température.

Distillé avec l'hydrate de potasse, il se décompose avec production de benzine, ce qui est une réaction caractéristique.

Il est utile de vérifier la nature de l'acide phtalique, en déterminant l'équivalent soit par l'analyse d'un sel, soit par le titrage alcalimétrique de l'acide libre.

II. *Acide téréphtalique.*— Cet acide se distingue par son insolubilité dans tous les dissolvants neutres : eau, alcool, éther. Au contraire, il se dissout aisément dans les alcalis et les carbonates alcalins. Cependant, lorsqu'une liqueur renferme seulement de petites quantités de téréphtalates, l'addition d'un acide n'en précipite pas toujours immédiatement l'acide téréphtalique; dans ce cas, il est bon de

chauffer la liqueur, puis d'y ajouter un peu d'alcool ou d'éther pour déterminer la séparation de l'acide téréphtalique.

Cet acide se présente sous la forme d'une poudre blanche, amorphe, insoluble. Il ne peut être ni fondu, ni sublimé sans décomposition. Distillé avec un hydrate alcalin, il se décompose, avec une formation caractéristique de benzine.

Je signalerai les opérations suivantes, comme propres à reconnaître de petites quantités d'acide téréphtalique, dans l'oxydation des composés aromatiques. Lorsque l'on a obtenu une poudre blanche et insoluble, que l'on soupçonne être constituée par cet acide, on la lave par décantation, puis on la dissout dans une très-petite quantité de carbonate de soude; on filtre, on ajoute à la liqueur limpide un léger excès d'acide chlorhydrique, ce qui reprécipite l'acide téréphtalique, ainsi que les autres acides aromatiques. On verse sur le tout un peu d'éther et on agite : les acides aromatiques se dissolvent dans la couche éthérée, tandis que l'acide téréphtalique, également insoluble dans l'eau et dans l'éther, se manifeste sous la forme d'une poudre blanche et amorphe, qui demeure suspendue à la surface de séparation de l'eau et de l'éther et qui remonte même le long des parois du verre.

L'aspect du tout est analogue à celui d'un essai de sulfate de quinine, mêlé de cinchonine et traité par l'ammoniaque et l'éther.

Comme contrôle, il est utile de redissoudre cette poudre blanche dans la potasse, après avoir décanté autant que possible les liqueurs entre lesquelles elle demeure suspendue; on reprend la liqueur filtrée par l'acide chlorhydrique et on renouvelle l'épreuve par l'éther.

Ce sont là, je le répète, des caractères tout à fait spécifiques de l'acide téréphtalique, surtout si l'on tient compte de sa formation dans des liqueurs oxydantes.

Tels sont les procédés que j'ai mis en œuvre dans l'étude

des oxydations opérées par le permanganate de potasse. Ils permettent d'isoler et de reconnaître avec certitude les acides que j'ai signalés, pourvu que l'on ne néglige aucune des vérifications fondées, soit sur les réactions spécifiques, soit sur la détermination de l'équivalent.

III. — Role de la neutralité dans les oxydations.

L'action du permanganate de potasse est toute différente, suivant que ce réactif agit dans une liqueur acide ou dans une liqueur alcaline. Au sein d'une liqueur neutre, l'action du permanganate ne demeure nette que dans certains cas exceptionnels; le plus souvent, elle participe soit des oxydations effectuées dans une liqueur alcaline, soit des oxydations effectuées dans une liqueur acide.

Entrons dans quelques détails. En présence d'un acide énergique, tel que l'acide sulfurique, et d'un corps oxydable, à 100 degrés, le permanganate est changé en sulfate de potasse et sulfate de protoxyde de manganèse; il cède en même temps 5 équivalents d'oxygène au corps oxydable :

$$Mn^2O^7,KO + 3(SO^3,HO) = KO,SO^3 + 2(MnO,SO^3) + 3HO + O^5.$$

Au contraire, en présence d'un excès d'alcali, le permanganate est changé en bioxyde de manganèse et alcali, en cédant seulement 3 équivalents d'oxygène au corps oxydable :

$$Mn^2O^7,KO = Mn^2O^4 + KO + O^3.$$

Dans ces deux circonstances opposées, l'oxydation n'intervient pas pour changer l'état acide ou alcalin de la liqueur, état que nous supposons déterminé à l'avance, par l'emploi d'un excès suffisant d'acide ou d'alcali.

Mais il en est autrement lorsqu'on emploie le permanganate de potasse pur et sans aucune addition, circonstance dans laquelle il se forme d'abord du bioxyde de manganèse

et de la potasse [1]. Le bioxyde apparaît aussi en présence des acides faibles. Enfin, avec des acides un peu plus forts, et même avec l'acide sulfurique très-étendu et froid, on peut obtenir des oxydes de manganèse intermédiaires et voisins de la composition du sesquioxyde.

Sans entrer dans ces complications, nous allons discuter la réaction du permanganate de potasse pur. Ce réactif, employé pour oxyder un carbure d'hydrogène, par exemple, donne lieu dans certains cas à une remarque intéressante, à savoir : que la liqueur formée dans les réactions demeure sensiblement neutre au papier de tournesol. Cette remarque a été déjà faite par M. Truchot. Mais l'interprétation du fait soulève une difficulté que ce savant n'a pas aperçue et qui réclame quelques explications. En effet, si le permanganate neutre agit comme dans une solution alcaline, ce qui me paraît être le cas le plus ordinaire, le permanganate doit céder au corps qu'il oxyde 3 équivalents d'oxygène, en mettant en liberté 1 double équivalent de bioxyde de manganèse et 1 équivalent de potasse:

$$Mn^2O^7, KO = 2MnO^2 + KO + O^3.$$

Pour que la liqueur reste neutre au papier réactif, lorsqu'on opère avec le sel neutre, il faut donc qu'il y ait un rapport déterminé entre la quantité d'oxygène fixé sur le carbure et la proportion d'alcali nécessaire pour saturer les acides qui prennent naissance. Examinons comment cette condition peut être remplie.

Soit, par exemple, l'oxydation du propylène.

La formation de l'acide malonique exige 10 équivalents d'oxygène :

$$C^6H^6 + O^{10} = C^6H^4O^8 + H^2O^2.$$

La séparation de 10 équivalents d'oxygène, enlevés au permanganate, laisse disponibles $3\frac{1}{3}$ équivalents de potasse,

[1] Gorgeu, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXVI, p. 158.

dont l'acide malonique prend 2 pour sa neutralisation. Si cette réaction se produisait seule, il y aurait donc mise en liberté définitive de 1 $\frac{1}{3}$ équivalent de potasse.

Mais il se produit ici une nouvelle complication : le bioxyde de manganèse qui se sépare dans cette circonstance entraîne une certaine quantité de potasse combinée avec lui. En admettant que le composé formé ait la même composition que le corps obtenu par M. Gorgeu dans la réaction de l'acide carbonique sur le permanganate ([1]), il renfermera pour 5 équivalents de bioxyde 1 équivalent de potasse :

$$5MnO^2,KO.$$

Or, ces rapports sont précisément ceux qui répondent à la neutralisation exacte de l'alcali, dans l'oxydation du propylène. En effet, les 10 équivalents d'oxygène fixés sur le carbure dérivent de $\frac{10}{3}$ d'équivalent de permanganate, et ont abandonné $\frac{20}{3}$ d'équivalent de bioxyde et $\frac{10}{3}$ d'équivalent de potasse. Mais le bioxyde entraîne $\frac{4}{3}$ d'équivalent de potasse, tandis que les autres $\frac{6}{3}$ sont saturés par l'acide malonique. La réaction exacte est donc la suivante, en nombres entiers :

$$3C^6H^6 + 10Mn^2O^8K = 3C^6H^2K^2O^8 + 2(5Mn^2O^4, 2KO) + 6H^2O^2.$$

La conservation de la neutralité s'explique ainsi.

Elle s'explique également dans la réaction simultanée qui donne naissance à l'acide acétique et à l'acide carbonique. En effet, la formation de ces deux acides répond au dédoublement de l'acide malonique naissant et, par conséquent, à la fixation du même nombre d'équivalents d'oxygène sur le propylène :

$$C^6H^6 + O^{10} = C^4H^4O^4 + C^2O^4 + H^2O^2.$$

Or, l'acide acétique exige un seul équivalent de potasse pour sa saturation ; et il en est de même de l'acide carbo-

---

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXVI, p. 158 (1862).

nique, pourvu que ce dernier se trouve dans la liqueur à l'état de bicarbonate : résultat qui se produit ici, comme on peut s'en assurer par l'action de la liqueur sur les sels de chaux. En effet, les sels de chaux ne sont pas précipités d'une manière immédiate, mais seulement par le repos ou l'ébullition.

Les rapports de saturation sont donc les mêmes, dans cette seconde réaction, que dans la première, ce qui conduit à la formule suivante, qui est celle de la réaction réelle :

$$3C^6H^6 + 10Mn^2O^8K = 3C^4H^3KO^4 + 3C^2HKO^6$$
$$+ 2(5Mn^2O^4, 2KO) + 3H^2O^2.$$

Les réactions précédentes, c'est-à-dire les réactions normales, sont les seules qui répondent à une neutralisation exacte, en admettant que la formation du bicarbonate soit acceptée comme équivalente à celle d'un sel neutre.

Les réactions secondaires, c'est-à-dire celles qui déterminent la formation de l'acide oxalique et de l'acide formique, ne répondent pas à des rapports aussi réguliers. Ainsi la transformation du propylène en acide oxalique exige la fixation de 16 équivalents d'oxygène ; en tenant compte de la formation d'un oxalate neutre, d'un bicarbonate et d'un manganite de potasse, il reste $\frac{1}{5}$ d'équivalent de potasse libre. La même quantité résulte de la production simultanée d'un formiate et d'un bicarbonate.

Enfin la transformation totale du propylène en acide carbonique, ce dernier demeurant à l'état de bicarbonate, met à nu $\frac{3}{5}$ d'équivalent de potasse.

Ces fractions d'équivalent s'ajoutent évidemment à la potasse combinée dans le bicarbonate, pour le rapprocher de la composition du sesquicarbonate.

L'effet des oxydations secondaires et consécutives est donc en général de rendre les liqueurs de plus en plus alcalines.

On voit comment l'oxydation du propylène par le per-

manganate maintient la liqueur neutre, et tend même à la rendre alcaline, circonstance favorable à la stabilité de l'acide oxalique, $C^4H^2O^8$, et de l'acide malonique, $C^6H^4O^8$, tous deux oxydables dans une liqueur acide.

Les mêmes calculs et les mêmes résultats généraux s'appliquent évidemment à tous les carbures éthyléniques, tandis que les carbures acétyléniques et benzéniques exigent des calculs qui leur sont propres.

Mais, avant de discuter ces dernières oxydations, résumons par un chiffre le rapport réel qui existe entre la potasse mise à nu et l'oxygène cédé par le permanganate, dans une liqueur neutre ou alcaline.

D'après ce qui a été dit plus haut, 5 équivalents de permanganate fournissent 15 équivalents d'oxygène et 5 équivalents de potasse, dont 2 demeurent unis au bioxyde de manganèse pour former du manganite :

$$5(Mn^2O^7, KO) = 5Mn^2O^4, 2KO + 3KO + O^{15}.$$

Le rapport équivalent entre la potasse réellement mise à nu par la décomposition du permanganate et l'oxygène cédé au corps oxydable est celui de 3 à 15, c'est-à-dire 1 : 5.

Si donc l'acide qui prend naissance exige 5 équivalents d'oxygène pour se former, en saturant 1 équivalent de potasse, la liqueur restera neutre;

S'il exige plus d'oxygène, elle tendra à devenir alcaline;

S'il en exige moins, la liqueur tendra à devenir acide.

Reprenons maintenant l'étude des diverses oxydations, en partant des données précédentes :

1° *Carbures éthyléniques.* — Lorsque les carbures éthyléniques se changent en acides bibasiques correspondants, la neutralité est observée, parce que cette réaction exige 10 équivalents d'oxygène et sature 2 équivalents de potasse.

Mais la formation des homologues inférieurs de ces mêmes acides bibasiques exige un excès d'oxygène. Le premier homologue, par exemple, exige 16 équivalents d'oxygène

et sature 3 équivalents d'alcali : la liqueur tend donc à devenir alcaline.

2° *Carbures acétyléniques.* — Avec les carbures acétyléniques, le mécanisme de la réaction normale est un peu différent, parce que la potasse mise en liberté ne suffit plus pour saturer à la fois l'acide normal et le bioxyde de manganèse. Soit l'allylène, par exemple ; son changement en acide malonique

$$C^6H^4 + O^8 = C^6H^4O^8$$

exige le concours de $\frac{8}{3}$ d'équivalent de permanganate, Mn^2O^8K, avec mise à nu de $\frac{16}{3}$ MnO^2 et de $\frac{8}{3}$ KO.

Sur ces $\frac{8}{3}$ KO, l'acide malonique en prend $\frac{6}{3}$, et il en reste seulement $\frac{2}{3} = \frac{10}{15}$ pour le bioxyde de manganèse, au lieu de $\frac{16}{15}$, qui répondraient à la composition du manganite normal,

$$5MnO^2, KO.$$

En d'autres termes, la réaction exige 8 équivalents d'oxygène et sature 2 équivalents de potasse, c'est-à-dire que le rapport de l'oxygène cédé à la potasse saturée est celui de 4 : 1, au lieu de 5 : 1, qui répondrait au maintien de la neutralité.

Une certaine quantité de bioxyde de manganèse devra donc demeurer libre ; or, ce corps joue le rôle d'un acide faible et tend à enlever un peu d'alcali au permanganate. Par conséquent, la liqueur a une tendance à devenir acide, ce qui peut changer le caractère des réactions, ainsi que la proportion d'oxygène cédée par un même poids de permanganate.

Les acides oxalique et malonique étant détruits par le permanganate dans une liqueur acide, on comprend que l'emploi du permanganate pur soit moins favorable à la transformation régulière de l'allylène et de l'acétylène en acides bibasiques qu'à celle du propylène et de l'éthylène dans les mêmes acides. Mais il est facile de rétablir la condition normale par l'addition d'un excès d'alcali.

La neutralité se rétablirait d'ailleurs d'elle-même avec le permanganate neutre, par suite des fixations d'oxygène qui répondent à la formatiou des acides homologues inférieurs et à la formation finale de l'acide carbonique.

3° *Carbures forméniques.* — L'oxydation des carbures forméniques donne lieu à des remarques analogues. Dans le changement de l'hydrure d'hexylène en acide caproïque, par exemple,

$$C^{12}H^{14} + O^6 = C^{12}H^{12}O^4 + H^2O^2:$$

le rapport équivalent entre l'alcali saturé et l'oxygène fixé est celui de 6 : 1. La liqueur doit donc tendre à devenir alcaline, par le fait de cette oxydation.

4° *Carbures benzéniques.* — Même raisonnement pour l'oxydation des carbures benzéniques, avec formation d'acide monobasique :

$$C^{14}H^8 + O^6 = C^{14}H^6O^4 + H^2O^2,$$

le rapport étant 6 : 1, la liqueur tend à devenir alcaline.

Dans la formation d'un acide bibasique, tel, par exemple, que l'acide téréphtalique,

$$C^{16}H^{10} + O^{12} = C^{16}H^6O^8 + 2H^2O^2,$$

le même rapport, 6 : 1, se maintient et donne lieu à la même remarque.

Au surplus, cette condition a moins d'importance ici que pour les acides oxalique et malonique, parce que les acides monobasiques et bibasiques de la série aromatique que je viens de citer peuvent être préparés dans des liqueurs fortement acides.

5° *Acides organiques.* — S'agit-il maintenant de l'oxydation des acides organiques, toujours dans des liqueurs neutres ou alcalines ?

Le changement de l'acide acétique en acide oxalique et les oxydations analogues qui transforment un acide monobasique en acide bibasique correspondant exigent 6 équi-

valents d'oxygène :

$$C^4H^4O^4 + O^6 = C^4H^2O^8 + H^2O^2.$$

Un équivalent d'alcali se trouve en même temps saturé, par suite du changement de l'acétate en oxalate : le rapport est donc ici 6 : 1, c'est-à-dire que la liqueur tend à devenir alcaline.

Mêmes rapports pour le changement d'un acide monobasique en son homologue inférieur, par exemple, de l'acide propionique en acides acétique et carbonique (en admettant que la potasse forme un bicarbonate) :

$$C^6H^6O^4 + O^6 = C^4H^4O^4 + C^2O^4 + H^2O^2.$$

Enfin, ces rapports s'appliquent encore au changement d'un acide bibasique en son homologue inférieur, par exemple, au changement de l'acide malonique en acides oxalique et carbonique.

L'acide formique et l'acide oxalique font ici exception. En effet, l'acide formique exige seulement 2 équivalents d'oxygène pour être changé en acide carbonique,

$$C^2H^2O^4 + O^2 = C^2O^4 + H^2O^2;$$

dans l'oxydation d'un formiate neutre, $\frac{2}{3}$ d'équivalent de potasse deviennent ainsi libres, par rapport au bicarbonate (qu'ils transforment partiellement en carbonate bibasique).

L'acide oxalique exige également 2 équivalents d'oxygène

$$C^4H^2O^8 + O^2 = 2C^2O^4 + H^2O^2,$$

chaque équivalent d'oxalate neutre produit 2 équivalents de bicarbonate neutre. D'où il suit que l'alcali, cédé par le permanganate, change en carbonate bibasique moitié moins de bicarbonate que dans l'oxydation des formiates. Ces faits ne sont pas sans importance pour la prévision des phénomènes, comme on le verra dans la quatrième partie (p. 404).

———

Voici encore une complication relative aux liqueurs acides et qu'il importe de signaler.

Nous avons raisonné jusqu'ici sur des liqueurs alcalinées ou neutres. Quand il s'est agi des liqueurs acides, nous avons supposé que le permanganate se décompose en donnant lieu à un sel de protoxyde de manganèse et à 5 équivalents d'oxygène :

$$Mn^2O^7,KO + 3(SO^3HO) = 2(MnO,SO^3) + KO,SO^3 + O^5 + 3HO.$$

Mais c'est là une décomposition extrême et qui ne peut point être réalisée avec certitude, si ce n'est dans des liqueurs très-acides et à l'ébullition. Lorsqu'on opère à froid, même en présence d'un grand excès d'acide sulfurique, il se produit en général une certaine quantité d'un oxyde de manganèse insoluble et de composition variable, intermédiaire entre le bioxyde et le sesquioxyde. Avec les acides très-faibles, on n'obtient même que du bioxyde de manganèse. Aussi est-il presque impossible d'obtenir des liqueurs limpides dans ce genre d'oxydation. La quantité d'oxygène réellement cédée par le permanganate ne peut être alors déterminée que par un dosage spécial effectué sur l'oxyde précipité (*voir* p. 375).

Telles sont les remarques auxquelles donne lieu l'emploi du permanganate de potasse, comme agent d'oxydation. Elles jouent un grand rôle dans l'évaluation des phénomènes thermochimiques que produisent les réactions : ces phénomènes, en effet, doivent être rapportés, non aux réactions théoriques, mais aux phénomènes réels.

J'ai cru devoir insister sur toutes ces circonstances, afin de montrer comment les réactions simples, en principe, se compliquent dans la pratique par l'intervention nécessaire de certaines conditions générales de mécanique chimique, introduites par les agents spéciaux à l'aide desquels on opère les transformations.

IV. — Phénomènes thermochimiques.

L'énergie oxydante que le permanganate de potasse manifeste à un si haut degré me paraît devoir être expliquée par des considérations thermochimiques. Le calcul rigoureux des quantités de chaleur permettrait sans doute de prévoir et d'annoncer à l'avance la plupart des phénomènes. Malheureusement les données numériques font défaut, et l'on est réduit à la discussion des faits généraux. Il n'en est pas moins utile de signaler ces faits généraux, ainsi que les inductions qu'il est possible d'en tirer.

1. *Oxydation dans les liqueurs acides.*

I. On sait que l'acide permanganique libre dégage une grande quantité de chaleur, lorsqu'il se décompose en oxygène et en oxyde de manganèse : sa vapeur détone même spontanément. Les solutions étendues de cet acide se décomposent aussi spontanément, caractère qui implique en général un dégagement de chaleur; ce qui est conforme au résultat précédent.

La composition de l'oxyde de manganèse qui se produit dans cette circonstance n'a pas été déterminée; j'admettrai qu'elle répond au bioxyde, conformément à l'équation suivante :

$$Mn^2O^7, HO = 2MnO^2 + O^3 + HO.$$

II. On sait aussi que le bioxyde de manganèse se dissout avec dégagement de chaleur dans l'acide sulfurique, en produisant de l'oxygène libre et du sulfate de manganèse :

$$MnO^2 + SO^3, HO = MnO, SO^3 + O + HO.$$

J'admettrai que ce dégagement de chaleur a également lieu dans les solutions étendues.

III. Enfin l'acide permanganique étendu et l'acide sulfurique peuvent réagir avec production de sulfate de manga-

nèse et d'oxygène,

$$Mn^2O^7, HO + 2(SO^3, HO) = 2(MnO, SO^3) + 3HO + O^3.$$

Cette réaction, qui est la somme des deux réactions précédentes, répond nécessairement à un dégagement de chaleur.

Les trois réactions ci-dessus représentent la production de l'oxygène capable d'exercer des oxydations dans les liqueurs acides, au moyen de l'acide permanganique.

Nous allons maintenant comparer les quantités de chaleur développées pendant lesdites oxydations.

Il résulte des données qui viennent d'être rappelées que :

1° *Acide permanganique seul.* — L'oxydation d'un corps quelconque par l'acide permanganique seul et libre, avec production de bioxyde de manganèse,

$$Mn^2O^7, HO = 2MnO^2 + HO + O^3,$$

dégage plus de chaleur que l'oxydation du même corps par la quantité équivalente d'oxygène libre (1), les produits formés étant supposés identiques.

2° *Bioxyde de manganèse et acide sulfurique.* — L'oxydation d'un corps quelconque par le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique, avec production de sulfate de manganèse,

$$MnO^2 + SO^3, HO = MnO, SO^3 + O + HO$$

dégage plus de chaleur que l'oxydation du même corps par la quantité équivalente d'oxygène libre, les produits formés étant supposés identiques.

3° *Acide permanganique et acide sulfurique.* — La même conclusion s'applique à l'oxydation effectuée au moyen de l'acide permanganique, en présence de l'acide sulfurique, ou, ce qui revient au même, au moyen d'un

---

(1) *Voir* mon Mémoire sur les quantités de chaleur dégagées dans la formation des composés organiques, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. VI, p. 295 et 296.

mélange fait à l'avance de permanganate de potasse et d'acide sulfurique en excès; cette conclusion, dis-je, s'applique, pourvu que le manganèse soit ramené entièrement à l'état de sulfate de protoxyde :

$$Mn^2O^7, HO + 2(SO^3, HO) = 2(MnO, SO^3) + 3HO + O^5.$$

En effet, une telle oxydation représente la somme des deux réactions opérées par l'acide permanganique seul et par le bioxyde de manganèse additionné d'acide sulfurique.

4° *Bioxyde de manganèse et acide organique.* — Mêmes conclusions pour l'oxydation effectuée sur un principe organique, attaqué directement et sans addition d'acide sulfurique par le bioxyde de manganèse ou l'acide permanganique, toutes les fois que le manganèse se trouve ramené finalement à l'état de sel de protoxyde (ce qui n'arrive pas toujours).

Les oxydations effectuées par le bioxyde de plomb, et, en général, par les acides et peroxydes métalliques, donneraient lieu à des remarques semblables.

5° *Bioxyde de manganèse seul.* — Soit une oxydation effectuée au moyen du bioxyde de manganèse, pris seul et sans acide sulfurique, en donnant lieu à du protoxyde de manganèse libre,

$$MnO^2 = MnO + O;$$

si une telle oxydation pouvait être réalisée, elle dégagerait moins de chaleur que l'oxydation effectuée par la quantité équivalente d'oxygène libre. En effet, on ne saurait douter que le protoxyde de manganèse n'absorbe l'oxygène avec dégagement de chaleur pour se changer en bioxyde.

Dans la réaction opérée en présence de l'acide sulfurique ou des autres acides, il se produit à la vérité un excès de chaleur, comme nous l'avons dit; mais cet excès est dû à l'union de l'acide avec le protoxyde de manganèse.

6° *A fortiori*, les oxydations effectuées soit au moyen

de l'acide permanganique libre, soit au moyen de cet acide mêlé d'acide sulfurique, dégageront-elles plus de chaleur, pour une même quantité d'oxygène consommé, que les mêmes oxydations effectuées par le bioxyde de manganèse, pourvu que l'on retranche dans tous les cas la chaleur correspondante à la formation du sulfate de manganèse; car ces oxydations dégagent plus de chaleur que les oxydations produites par l'oxygène libre, lesquelles en dégagent elles-mêmes davantage que les oxydations produites par le bioxyde de manganèse changé simplement en protoxyde.

En serait-il de même sans retrancher la chaleur de formation du sulfate de manganèse? Les données nous manquent pour faire une telle comparaison.

Quoi qu'il en soit, on voit que c'est à tort que l'action du bioxyde de manganèse a été parfois assimilée à celle de l'acide permanganique : ce dernier composé est un oxydant plus énergique que le bioxyde de manganèse.

Il est également probable que l'acide permanganique l'emporte sur l'acide chromique, attendu que l'acide chromique n'exerce guère son action oxydante dans les liqueurs alcalines. Même dans les liqueurs acides son action est plus limitée, comme il résulte des expériences de M. Chapman [1], comparées avec celles que j'ai exposées dans les Mémoires précédents. Je ne doute pas que cette prépondérance ne fût justifiée par les données thermochimiques relatives à l'acide chromique, si nous possédions les données en question.

2. *Oxydation dans les liqueurs alcalines.*

Examinons maintenant les oxydations effectuées dans les liqueurs alcalines, condition qui présente des complications assez nombreuses, en raison des changements que l'oxydation détermine dans le titre alcalin, et des dégage-

---

[1] *Journal of the Chemical Society*, 2e série, *passim*.

ments ou des absorptions de chaleur qui en sont la conséquence. En effet, dans ces oxydations, le permanganate de potasse se décompose en général en bioxyde de manganèse et alcali,

$$Mn^2O^7, KO = Mn^2O^4 + KO + O^3.$$

Trois cas peuvent se présenter.

Premier cas. — L'alcali qui devient libre demeure exactement saturé par le produit d'oxydation, circonstance la plus simple de toutes en théorie. Elle exige que la fixation de 3 équivalents d'oxygène par un corps oxydable donne lieu à un acide capable de saturer 1 équivalent de potasse.

Tel est, en chimie minérale, le changement du soufre en sulfate

$$S + O^3 = SO^3,$$

c'est-à-dire

$$Mn^2O^7, KO + S = SO^3, KO + 2MnO^2.$$

En chimie organique, je ne puis citer de cas nets que ceux dans lesquels il y a formation de deux produits simultanés. Soit, par exemple, le changement de l'aldéhyde en acide acétique et oxalique,

$$3C^4H^4O^2 + 6O^2 = 2C^4H^4O^4 + C^4H^2O^8 + H^2O^2,$$

c'est-à-dire,

$$3C^4H^4O^2 + 4(Mn^2O^7, KO)$$
$$= 4Mn^2O^4 + 2C^4H^3KO^4 + C^4K^2O^8 + 3H^2O^2.$$

Au point de vue thermochimique, ce cas est à peu près le même que celui de l'oxydation effectuée par l'acide permanganique seul et libre.

En effet, on sait que les divers acides, en s'unissant avec une même base alcaline dans des dissolutions étendues, donnent lieu en général à des quantités de chaleur peu différentes les unes des autres. J'ai vérifié par expérience qu'il en est de même de l'acide permanganique, attendu que la solution étendue de permanganate de potasse, mêlée avec une solution étendue d'acide sulfurique, en proportion

équivalente, dégage une quantité de chaleur assez faible, et du même ordre de grandeur que la quantité dégagée par l'acétate de soude dans les mêmes conditions.

En tenant compte seulement de ces circonstances, la formation d'un sel neutre par oxydation, au moyen du *permanganate de potasse pur*, peut être assimilée à la formation de l'acide correspondant au moyen de l'acide permanganique seul : les quantités de chaleur dégagées dans ces deux cas seront à peu près les mêmes. Elles sont supérieures, comme on l'a démontré (p. 402), à la quantité de chaleur qui serait développée par un poids équivalent d'oxygène libre, dans la formation des mêmes produits.

Cependant il faut tenir compte ici d'une circonstance propre à augmenter la quantité de chaleur dégagée dans les oxydations que produit le *permanganate de potasse*, lorsqu'on opère *en présence d'un excès d'alcali*, à savoir : la combinaison de l'oxyde de manganèse précipité avec une partie de la potasse en excès, contenue dans la liqueur, pour former un manganite insoluble :

$$5MnO^2, KO$$ (1).

La formation de ce composé insoluble répond certainement à un dégagement de chaleur qui n'est point négligeable. Elle donne donc un certain avantage à l'oxydation effectuée en présence d'un excès d'alcali sur celle que produirait l'acide permanganique seul ou le permanganate de potasse pur.

Comparons enfin la quantité de chaleur dégagée par la formation des mêmes produits au moyen du permanganate, soit en présence d'un excès d'alcali, soit en présence d'un excès d'acide sulfurique. On sait que le permanganate abandonne 3 équivalents d'oxygène dans un cas, et 5 équivalents dans un autre.

Pour un même poids de permanganate, la quantité de

(1) *Voir* page 394.

chaleur dégagée sera plus grande en présence de l'acide sulfurique qu'en présence de la potasse, comme il serait facile de le montrer.

Au contraire, pour un même poids d'oxygène cédé au corps oxydable, la quantité de chaleur dégagée par le permanganate alcalin, l'emporte sur celle qui est dégagée par le permanganate acide, pourvu que l'on défalque la chaleur de formation du sulfate de manganèse. (*Voir* p. 403.)

Ces faits caractérisent jusqu'à un certain point les différences qui existent entre l'action du permanganate acide et l'action du permanganate alcalin.

Deuxième cas. — L'alcali mis en liberté par la décomposition du permanganate de potasse n'est pas suffisant pour saturer l'acide produit.

Ce cas répond à la transformation d'un formiate en carbonate,

$$C^2H^2O^4 + O^2 = C^2O^4 + H^2O^2,$$

c'est-à-dire,

$$3C^2HKO^4 + 2(Mn^2O^7, KO) + KO, HO$$
$$= 2Mn^2O^4 + 3(C^2O^4, 2KO) + 2H^2O^2.$$

Il représente aussi l'oxydation de l'acétylène, avec production de formiate et de carbonate,

$$C^4H^2 + 4O^2 = C^2H^2O^4 + C^2O^4,$$

c'est-à-dire,

$$3C^4H^2 + 8(Mn^2O^7, KO) + (KO, HO)$$
$$= 8Mn^2O^4 + 3C^2HKO^4 + 3(C^2O^4, 2KO) + 2H^2O^2;$$

il répond encore à l'oxydation normale des aldéhydes :

$$C^4H^4O^2 + O^2 = C^4H^4O^4,$$

c'est-à-dire

$$3C^4H^4O^2 + 2(Mn^2O^7, KO) + KO, HO$$
$$= 2Mn^2O^4 + 3C^4H^3KO^4 + 2H^2O^2.$$

Dans cette circonstance, l'excès d'acide produit est saturé

par l'excès d'alcali libre contenu dans la liqueur. Il en résulte une certaine quantité de chaleur, qui vient s'ajouter à la chaleur d'oxydation proprement dite. La chaleur dégagée dans le cas qui nous occupe, au moyen du permanganate de potasse, l'emporte donc en général sur la chaleur dégagée au moyen de l'acide permanganique seul.

Cet excès s'accroît encore lorsqu'on tient compte de l'union du bioxyde de manganèse avec l'alcali de la liqueur, pour former le manganite

$$5MnO^2, KO.$$

Cependant il ne faut appliquer les calculs actuels qu'avec réserve, dans le cas où il se forme un carbonate bibasique, $C^2K^2O^6$; parce que cette formation répond à une quantité de chaleur un peu moindre que la formation des acétates et autres sels neutres, pour un même nombre d'équivalents d'alcali saturé.

Troisième cas. — L'alcali mis en liberté par la décomposition du permanganate de potasse excède celui qui est nécessaire pour saturer l'acide produit.

Ce cas est le plus fréquent. Il se manifeste dans l'oxydation de l'acétylène et des carbures homologues, avec production d'acides bibasiques :

$$C^4H^2 + 4O^2 = C^4H^2O^8,$$

c'est-à-dire

$$3C^4H^2 + 8(Mn^2O^7, KO)$$
$$= 8Mn^2O^4 + 3C^4K^2O^8 + 2(KO, HO) + 2H^2O^2.$$

De même les oxydations de l'éthylène et des carbures homologues, lesquelles donnent lieu d'abord aux deux cas suivants :

$$C^4H^4 + 5O^2 = C^4H^2O^8$$

et

$$C^4H^4 + 5O^2 = C^2H^2O^4 + C^2O^4,$$

c'est-à-dire

$$3C^4H^4 + 10(Mn^2O^7, KO)$$
$$= 10Mn^2O^4 + 3C^4K^2O^8 + 4(KO, HO) + 4H^2O^2;$$

et

$$3C^4H^4 + 10(Mn^2O^7, KO)$$
$$= 10Mn^2O^4 + 3C^2HKO^4 + 3(C^2O^4, 2KO) + (KO, HO) + 4H^2O^2;$$

de même l'oxydation du toluène, avec production d'acide benzoïque :

$$C^{14}H^8 + 3O^2 = C^{14}H^6O^4 + H^2O^2,$$

c'est-à-dire

$$C^{14}H^8 + 2(Mn^2O^7, KO)$$
$$= 2Mn^2O^4 + C^{14}H^5KO^4 + (KO, HO) + H^2O^2;$$

de même l'oxydation de la benzine, avec production d'oxalate, laquelle répond aux mêmes rapports équivalents que l'oxydation de l'acétylène et n'en diffère que parce que tous les nombres sont triplés.

De même, enfin, l'oxydation de l'acide acétique et des acides homologues avec production d'acides bibasiques :

$$C^4H^4O^4 + 3O^2 = C^4H^2O^8 + H^2O^2,$$

c'est-à-dire

$$C^4H^3KO^4 + 2(Mn^2O^7, KO)$$
$$= 2Mn^2O^4 + C^4K^2O^8 + (KO, HO) + H^2O^2,$$

. . . .

Dans les cas où il y a mise en liberté d'alcali, nous ne possédons pas les données nécessaires pour pouvoir comparer la quantité de chaleur produite par l'oxydation avec celle que développerait l'oxygène libre ; nous ne pouvons même pas la comparer rigoureusement avec la quantité de chaleur développée par l'acide permanganique seul.

Cette dernière quantité l'emporterait évidemment, si l'alcali devenait libre définitivement ; mais nous avons vu que chaque équivalent de bioxyde de manganèse produit s'unit avec un cinquième d'équivalent de potasse, phéno-

mène qui développe de la chaleur et qui entrave toute évaluation précise. Toutefois c'est là un composé formé en vertu d'affinités faibles et dont la production ne doit pas dégager beaucoup de chaleur. On évaluerait probablement trop haut cette quantité, en admettant que chaque équivalent de potasse ainsi saturé dégage autant de chaleur que lors de son union avec un acide proprement dit.

En admettant provisoirement cette hypothèse, on arrive encore dans plusieurs cas à un résultat de même signe que si l'alcali ne s'unissait pas du tout au bioxyde de manganèse. Il en est ainsi toutes les fois qu'il y a plus de 1 équivalent de potasse mis en liberté en même temps que 5 équivalents de bioxyde de manganèse : par exemple, dans la transformation de l'éthylène en oxalate, dans celle du toluène en benzoate, dans celle des acétates en oxalates, etc. Dans toutes ces oxydations la chaleur produite en opérant avec le permanganate alcalin doit donc être regardée comme moindre qu'avec l'acide permanganique seul.

Pour tirer quelque application déterminée des raisonnements qui précèdent, nous allons montrer comment on peut concevoir la grande oxydabilité de l'acide formique dans une liqueur alcaline, opposée à la résistance de l'acide acétique et des autres acides homologues dans les mêmes circonstances.

Cette opposition paraît liée précisément avec les quantités inégales d'alcalis mises en liberté dans les deux cas.

En effet, l'oxydation de 1 équivalent de formiate, dans une liqueur alcaline, exige seulement 2 équivalents d'oxygène, et sature $\frac{1}{3}$ d'équivalent d'alcali, en outre de celui qui était déjà combiné, soit à l'acide formique, soit à l'acide permanganique.

Au contraire, l'oxydation de 1 équivalent d'acétate qui se change en oxalate exige 6 équivalents d'oxygène et met en liberté un équivalent d'alcali.

Voilà déjà des différences générales très-importantes.

Mais, pour compléter l'explication, il faut faire intervenir le calcul des quantités de chaleur dégagées dans les deux cas.

Soit d'abord l'oxydation du formiate de potasse. Elle répond à l'équation suivante :

$$3C^2HKO^4 + 2(Mn^2O^7,KO) + KO,HO$$
$$= 2Mn^2O^4 + 3(C^2O^4, 2KO) + 2H^2O^2.$$

Il faut en outre se rappeler que chaque équivalent de bioxyde de manganèse s'unit avec un cinquième d'équivalent de potasse. On peut faire le calcul thermochimique de cette réaction comme il suit ([1]) :

$3C^2HKO^4$, séparé en $3(C^2H^2O^4 + KO)$ dans une liqueur étendue, absorbe de la chaleur.	— 40000 calories
$3C^2H^2O^4$, séparé de la dissolution, répond à une absorption de chaleur, négligeable relativement aux autres quantités...........	....
$2(Mn^2O^7, KO)$, séparé en $2(Mn^2O^7, HO + 2KO)$ dans une liqueur étendue, absorbe de la chaleur.............	— 28000 env.
$2(Mn^2O^7, HO)$ en solution étendue, décomposé en $2Mn^2O^4 + H^2O^2 + O^6$, dégage de la chaleur................................	+ 2A
$3C^2H^2O^4 + O^6 = 3C^2O^4 + 3H^2O^2$ dégage....	+ 288000
$3C^2O^4 + 6(KO, HO)$, en solution étendue, forme $3(C^2O^4, 2KO)$ en dégageant........	+ 77000
Enfin, la formation du manganite insoluble, $\frac{1}{2}(5Mn^2O^4 + 2KO)\frac{2}{5} = (5Mn^2O^4, 2KO)$, dégage................................	$+ \frac{2}{5}\gamma$
	$+ 297000 + 2A + \frac{2}{5}\gamma$

([1]) Je tire la plupart des nombres employés ici des expériences de MM. Favre et Silbermann.

Telle est la quantité de chaleur dégagée par 6 équivalents d'oxygène employés à oxyder le formiate de potasse.

Soit maintenant l'oxydation de l'acétate de potasse. Elle répond à l'équation suivante :

$$C^4H^3KO^4 + 2(Mn^2O^7, KO)$$
$$= 2Mn^2O^4 + C^4K^2O^8 + KO, HO + H^2O^2.$$

$C^4H^3KO^4$, séparé en $C^4H^4O^4 + KO$ dans une liqueur étendue, absorbe de la chaleur....	-14000 calories
$C^4H^4O^4$, séparé de la dissolution, répond à une absorption de chaleur, négligeable relativement aux autres quantités...............	....
$2(Mn^2O^7, KO)$ séparé en acide et base.......	-28000 env.
$2(Mn^2O^7, HO) = 2Mn^2O^4 + H^2O^2 + O^6$......	$+2A$
$C^4H^4O^4 + O^6 = C^4H^2O^8 + H^2O^2$ dégage $210000 - 54000$ (1)..................	$+156000$
$C^4H^2O^8$, en formant une dissolution étendue, donne lieu à une absorption de chaleur que nous négligerons....................	....
$C^4H^2O^8 + 2KO$, en solution étendue, dégage..	$+28000$
Enfin, la formation de $\frac{2}{5}(5Mn^2O^4, 2KO)$ dégage	$+\frac{2}{5}\gamma$
	$+142000 + 2A + \frac{2}{5}\gamma$

Telle est la quantité de chaleur dégagée par 6 équivalents d'oxygène, employés à oxyder l'acétate de potasse.

L'oxydation du formiate et celle de l'acétate sont ici rapportées à la même quantité d'oxygène, O^6 : on voit que la première oxydation dégage environ 155000 calories de plus que la seconde. Il n'est donc pas surprenant qu'elle se produise beaucoup plus facilement.

Il serait intéressant de posséder des données thermochimiques analogues pour les autres oxydations. Toutefois

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. VI, p. 403.

il ne faut pas perdre de vue, dans cette discussion, que le théorème de thermochimie que j'ai proposé d'appliquer à la prévision des phénomènes ([1]) est fondé sur le signe des quantités de chaleur dégagées dans les réactions et non sur l'inégalité des valeurs différentes, mais positives, des quantités de chaleur produites dans lesdites réactions. Cette diversité de valeur peut fournir, comme on vient de le voir, des inductions intéressantes; mais elle n'indique rien d'une manière absolue, alors surtout qu'il s'agit de réactions lentes et dont aucune, à l'exception de la formation de l'acide carbonique, ne représente le terme définitif des réactions. Il résulte, en effet, des faits exposés dans mes précédents Mémoires, que tous les composés organiques sont oxydables par le permanganate de potasse, soit acide, soit alcalin, et que toutes ces oxydations ont lieu avec dégagement de chaleur.

SUR UNE MODIFICATION AU NOUVEAU THERMOMÈTRE POUR LES HAUTES TEMPÉRATURES;

PAR M. BERTHELOT ([2]).

Cette modification consiste à construire le réservoir du thermomètre en argent, et à le prolonger par étirage et sans soudure en un tube du même métal, long de 2 mètres, et dont le diamètre intérieur soit inférieur à un cinquième de millimètre. On réunit l'extrémité de ce fil d'argent avec un tube de verre capillaire, de même diamètre intérieur, en évitant de laisser aucune chambre d'air au point de jonction. Ce tube de verre présente d'abord une partie

([1]) Voir *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 413. — *Bulletin de la Société Chimique*, 2e série, t. IX, p. 115.
([2]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XIII, p. 144.

horizontale, puis il se recourbe vers la terre verticalement, et offre les mêmes dispositions que j'ai décrites précédemment.

La modification que je viens de signaler diminue la fragilité de l'instrument et permet, en raison de la flexibilité du fil d'argent, d'introduire plus aisément le thermomètre dans les lieux dont on veut connaître la température.

En outre, on peut déterminer les températures jusqu'au voisinage du point de fusion de l'argent, c'est-à-dire jusque vers 1000 degrés.

Il faut éviter le contact direct du réservoir avec les métaux, les alliages et les corps sulfurés, iodurés, etc.

Les points fixes sont l'ébullition de l'eau, celle du mercure, celle du soufre et celle du cadmium : ils doivent être déterminés en plaçant le réservoir au fond d'un long tube de fer étroit et plongé dans la vapeur du liquide bouillant.

Cet instrument a été construit par M. Golaz, rue des Fossés-Saint-Jacques.

ÉCLIPSE DE SOLEIL DU 18 AOUT 1868.

Rapport adressé par M. Janssen *au Maréchal de France Président du Bureau des Longitudes.*

Calcutta, le 3 novembre 1868.

Monsieur le Maréchal et Ministre,

J'ai l'honneur de vous adresser, comme Président du Bureau des Longitudes, mon Rapport sur l'éclipse du 18 août dernier et sur les études qui l'ont suivie.

Ces études m'ont conduit à trouver une méthode pour l'étude des protubérances solaires en dehors des éclipses. Je

vous prierai de vouloir bien communiquer ce travail au Bureau.

J'ai l'honneur d'être,

Monsieur le Maréchal et Ministre,

De Votre Excellence

Le respectueux serviteur,

JANSSEN.

Monsieur le Président,

J'ai eu l'honneur de vous écrire le 19 septembre dernier, pour vous donner des nouvelles sommaires de ma mission.

Aujourd'hui j'ai l'avantage de vous adresser un Rapport plus complet de mes observations pendant la grande éclipse du 18 août dernier.

PREMIÈRE PARTIE.

Le paquebot des Messageries Impériales, qui m'amenait de France, m'a débarqué à Madras le 16 juillet, sur la côte de Coromandel.

A Madras, j'ai été reçu par les autorités anglaises avec une grande courtoisie. Lord Napier, gouverneur de la province de Madras, me fit conduire à Masulipatam sur un vapeur de l'État. M. Grahame, collecteur adjoint, fut attaché à ma mission pour aplanir toutes les difficultés que je pourrais rencontrer dans l'intérieur.

Il me restait à choisir ma station.

Si on jette les yeux sur une carte de l'éclipse, on voit que la ligne de la centralité, après avoir traversé le golfe de Bengale, pénètre sur la côte est du continent indien à la hauteur de Masulipatam; elle coupe les bouches de la Kistna, traverse de grandes plaines formées par le delta de ce fleuve, et s'engage ensuite dans un pays très-élevé, contenant plusieurs chaînes situées à la frontière de l'État indépendant du Nizam.

D'après l'ensemble des informations très-nombreuses recueillies et discutées, je fus conduit à choisir la ville de Guntoor, placée sur la ligne centrale à égale distance des montagnes et de la mer. J'évitais ainsi les brumes marines, très-fréquentes à Masulipatam, et les nuages qui couronnent souvent les pics élevés.

Guntoor est une ville indienne assez importante, centre d'un grand commerce de cotons. Ces cotons viennent en majeure partie des États du Nizam et passent en Europe par les ports de Cocanada et Masulipatam. Plusieurs familles de négociants français résident à Guntoor; elles descendent, pour la plupart, de ces anciennes et nombreuses familles qui, au siècle dernier, faisaient fleurir nos belles colonies de l'Inde.

Mon observatoire fut établi chez M. Jules Lefaucheur, qui voulut bien mettre à ma disposition tout le premier étage de sa maison, la plus élevée et la mieux située de Guntoor. Les pièces de ce premier étage communiquaient avec une large terrasse sur laquelle je fis élever une construction provisoire répondant aux exigences de nos observations.

Mes instruments consistaient en plusieurs grandes lunettes de 6 pouces d'ouverture et un télescope Foucault de 21 centimètres de diamètre (1).

Les lunettes étaient montées sur un même plateau qui les rendait solidaires. Le mouvement général était communiqué par un mécanisme construit par MM. Brunner frères, qui permettait de suivre le Soleil par un simple mouvement de rappel. L'appareil était muni de chercheurs de 2 pouces et 2 pouces trois quarts d'ouverture, formant eux-mêmes de bonnes lunettes astronomiques. En analyse spectrale céleste, les chercheurs ont une importance particulière:

---

(1) Le miroir de ce télescope avait été parabolisé par M. Martin, qui a voulu donner un concours désintéressé à notre expédition.

c'est par leur intermédiaire qu'on sait sur quel point précis de l'objet étudié se trouve la fente du spectroscope de la lunette principale. Il importe donc que les fils réticulaires, ou, en général, les points de repère placés dans le champ du chercheur soient réglés très-rigoureusement sur la fente de l'appareil spectral. Tous mes soins avaient été apportés pour atteindre ce but capital. Des micromètres spéciaux devaient permettre, en outre, de mesurer rapidement la hauteur et l'angle de position des protubérances. Quant aux spectroscopes adaptés aux grandes lunettes, je les avais choisis de pouvoirs optiques différents, afin de pouvoir répondre aux diverses exigences des phénomènes de l'éclipse. Enfin tout l'appareil (1) portait, du côté des oculaires, des écrans en toile noire formant chambre obscure et destinés à conserver à la vue toute sa sensibilité.

Indépendamment de ces instruments, consacrés à l'observation principale, j'avais apporté une riche collection de thermomètres d'une grande sensibilité, construits avec talent par M. Baudin (2), des lunettes portatives, des hygromètres, baromètres, etc. Aussi ai-je pu utiliser le bon vouloir de MM. Jules, Arthur et Guillaume Lefaucheur, qui se mirent à ma disposition pour les observations secondaires. M. Jules Lefaucheur, exercé au maniement du crayon, se chargea du dessin de l'éclipse. Une excellente lunette de 3 pouces munie de réticules fut mise à sa disposition; il s'en servit d'avance et s'exerça, sur des représentations artificielles d'éclipses, à reproduire, d'une manière rapide et sûre, les phénomènes qu'il aurait à repré-

(1) MM. Bardou et Secretan m'avaient obligeamment prêté deux des quatre objectifs de 6 pouces que j'avais avec moi. M. Bardou m'avait fourni la majeure partie des instruments de cet appareil. Je citerai aussi M. Wentzel pour le talent qu'il montre, chaque jour, dans le travail de mes prismes.

(2) Parmi ces thermomètres, s'en trouvait un construit sur mes indications par M. Baudin, sur le plan des thermomètres différentiels de Walferdin, mais dont le réservoir n'avait pas plus de 1 millimètre de diamètre.

senter. La mesure des températures fut confiée à M. Arthur Lefaucheur, qui devait aussi, au moment de la totalité, par une expérience très-simple de photométrie, nous faire connaître le pouvoir lumineux des protubérances et de l'auréole.

J'étais assisté, dans mes observations propres, par M. Rédier, jeune aspirant au grade d'officier, que M. le commandant du paquebot *l'Impératrice* avait bien voulu mettre à ma disposition. Le concours de M. Rédier, doué d'ailleurs de dispositions heureuses pour les sciences d'observation, m'a été fort utile.

Le temps qui nous resta avant l'éclipse fut employé à des études et des répétitions préliminaires, elles eurent l'avantage de familiariser tout le monde avec le maniement des instruments et me fournirent l'occasion de nouveaux perfectionnements de détails.

L'éclipse approchait, et le temps ne semblait pas devoir nous favoriser. Il pleuvait depuis longtemps sur la côte. On considérait ces pluies comme exceptionnelles. Bien heureusement, le temps se remit peu à peu avant le 18. Le jour de l'éclipse, le Soleil brilla dès son lever, bien qu'il fût encore dans une couche de vapeurs; il s'en dégagea bientôt, et, au moment où nos lunettes nous signalaient le commencement de l'éclipse, il brillait de tout son éclat.

Chacun était à son poste. Les observations commencèrent immédiatement. Pendant les premières phases, quelques légères vapeurs vinrent passer sur le Soleil; elles nuisirent à la netteté des mesures thermométriques, mais, quand le moment de la totalité approcha, le ciel reprit une pureté suffisante.

Cependant la lumière baissait visiblement, les objets semblaient éclairés par un clair de Lune. L'instant décisif approchait et on l'attendait avec une certaine anxiété; cette anxiété n'ôtait rien à nos facultés, elle les surexcitait plutôt, et d'ailleurs elle se trouvait bien justifiée et par la grandeur du phénomène que la nature nous préparait, et par le

sentiment que les fruits de longs préparatifs et d'un grand voyage allaient dépendre d'une observation de quelques instants.

Bientôt le disque solaire se trouve réduit à une mince faucille lumineuse. On redouble d'attention. Les fentes spectrales de l'appareil de 6 pouces sont rigoureusement tenues en contact avec la portion du limbe lunaire qui va éteindre les derniers rayons solaires, de manière que ces fentes soient amenées par la Lune elle-même dans les plus basses régions de l'atmosphère solaire, quand les deux disques seront tangents.

L'obscurité a lieu tout à coup, et les phénomènes spectraux changent aussitôt d'une manière bien remarquable.

Deux spectres formés de cinq ou six lignes très-brillantes, rouge, jaune, verte, bleue, violette, occupent le champ spectral et remplacent l'image prismatique solaire qui vient de disparaître. Ces spectres, hauts d'environ une minute, se correspondent raie pour raie, ils sont séparés par un espace obscur où je ne distingue aucune raie brillante sensible.

Le chercheur montre que ces deux spectres sont dus à deux magnifiques protubérances qui brillent maintenant à droite et à gauche de la ligne des contacts où vient d'avoir eu lieu l'extinction. L'une d'elles surtout, celle de gauche, est d'une hauteur de plus de trois minutes; elle rappelle la flamme d'un feu de forge sortant avec force des ouvertures du combustible, poussée par la violence du vent. La protubérance de droite (bord occidental) présente l'apparence d'un massif de montagnes neigeuses dont la base reposerait sur le limbe de la Lune, et qui seraient éclairées par un Soleil couchant. Ces apparences ont été décrites avec soin par M. Jules Lefaucheur; je ferai seulement remarquer, avant de quitter le sujet des protubérances sur lequel j'aurai à revenir d'une d'une manière spéciale, que l'observation précédente montre immédiatement :

1° La nature gazeuse des protubérances (raies spectrales brillantes);

2° La similitude générale de leur composition chimique (spectres se correspondant raie pour raie);

3° Leur espèce chimique (les raies rouge et bleue de leur spectre n'étaient autres que les raies C et F du spectre solaire caractérisant, comme on sait, le gaz hydrogène).

Je reviens maintenant à l'espace obscur qui séparait les deux spectres protubérantiels. On se rappelle qu'au moment de l'obscurité totale les fentes spectrales étaient tangentes aux deux disques solaire et lunaire; elles traversaient donc les régions circumsolaires immédiatement en contact avec la photosphère, régions où la théorie de M. Kirchhoff place l'atmosphère de vapeurs qui produisent par absorption élective les raies obscures du spectre solaire. Cette atmosphère de vapeurs, quand elle brille de sa lumière propre, doit, suivant la même théorie, donner le spectre solaire renversé, c'est-à-dire uniquement formé de raies brillantes. C'est le phénomène que nous attendions ou du moins que nous cherchions à vérifier, et c'est pour rendre cette vérification décisive que j'avais accumulé tant de précautions. Mais on vient de voir que les protubérances seules donnèrent des spectres positifs ou à raies brillantes. Or, il est bien constant que si une atmosphère formée des vapeurs de tous les corps qu'on a reconnus dans le Soleil existait réellement autour de la photosphère, elle eût donné un spectre au moins aussi brillant que celui des protubérances, formées de gaz beaucoup plus subtils et dès lors moins lumineux. Il faut donc admettre ou que cette atmosphère n'existe pas ou que sa hauteur est si faible qu'elle a échappé aux observations.

Je dois dire, au reste, que ce résultat m'a peu surpris; mes études sur le spectre solaire m'avaient amené à douter de la réalité d'une importante atmosphère autour du Soleil, et je suis de plus en plus porté à admettre que les phéno-

mènes d'absorption élective rejetés par le grand physicien d'Heidelberg dans une atmosphère extérieure au Soleil ont lieu au sein même de la photosphère, dans les vapeurs où nagent les particules solides et liquides des nuages photosphériques. Cette manière de voir serait non-seulement en harmonie avec la belle théorie que nous devons à M. Faye sur la constitution de la photosphère, mais il semble même qu'elle en découle d'une manière nécessaire.

En réumé, l'éclipse du 18 août a montré, suivant moi, que la constitution du spectre solaire est insuffisamment expliquée par la théorie admise jusqu'ici, et c'est dans le sens indiqué ci-dessus que je propose de la reviser.

DEUXIÈME PARTIE.

Je reviens maintenant aux protubérances. Pendant l'obscurité totale, je fus extrêmement frappé du vif éclat des raies protubérantielles. La pensée me vint aussitôt qu'il serait possible de les voir en dehors des éclipses; malheureusement le temps, qui se couvrit après le dernier contact, ne me permit de rien tenter pour ce jour-là. Pendant la nuit, la méthode et les moyens d'exécution se formulèrent nettement dans mon esprit. Le lendemain 19, levé à trois heures du matin, je fis tout disposer pour les nouvelles observations. Le Soleil se leva très-beau; aussitôt qu'il fut dégagé des plus basses vapeurs de l'horizon, je commençai à l'explorer. Voici comment je procédai. Par le moyen du chercheur de ma grande lunette, je plaçai la fente du spectroscope sur le bord du disque solaire dans les régions mêmes où la veille j'avais observé les protubérances lumineuses.

Cette fente, placée en partie sur le disque solaire et en partie en dehors, donnait par conséquent deux spectres, celui du Soleil et celui de la région protubérantielle. L'éclat du spectre solaire était une grande difficulté; je la tournai

en masquant dans le spectre solaire le jaune, le vert et le bleu, les portions les plus brillantes. Toute mon attention était dirigée sur la ligne C, obscure pour le Soleil, brillante pour la protubérance, et qui, répondant à une partie moins lumineuse du spectre, devait être beaucoup plus facilement perceptible.

J'étais depuis peu de temps à étudier la région protubérantielle du bord occidental, quand j'aperçus tout à coup une petite raie rouge, brillante, de une à deux minutes de hauteur, formant le prolongement rigoureux de la raie obscure G du spectre solaire. En faisant mouvoir la fente du spectroscope de manière à balayer méthodiquement la région que j'explorais, cette ligne persistait, mais elle se modifiait dans sa longueur et dans l'éclat de ses diverses parties, accusant ainsi une grande variabilité dans la hauteur et dans le pouvoir lumineux des diverses régions de la protubérance.

Cette exploration fut reprise à trois fois différentes, et toujours la ligne brillante apparut dans les mêmes circonstances. M. Rédier, qui m'assistait avec beaucoup de zèle dans cette recherche, la vit comme moi, et bientôt nous pûmes même en prédire l'apparition par la seule connaissance des régions explorées. Peu après, je constatai que la raie brillante F se montrait en même que temps G.

Dans l'après-midi, je revins encore à la région étudiée le matin; les lignes brillantes s'y montrèrent de nouveau, mais elles accusaient de grands changements dans la distribution de la matière protubérantielle; les lignes se fractionnaient quelquefois en tronçons isolés qui ne se réunissaient pas à la ligne principale, malgré les déplacements de la fente d'exploration. Ce fait indiquait l'existence de nuages isolés qui s'étaient formés le matin. Dans la région de la grande protubérance, je trouvai quelques lignes brillantes, mais leur longueur et leur distribution accusaient là aussi de grands changements.

Ainsi se trouvait démontrée la possibilité d'observer les raies des protubérances en dehors des éclipses et d'y trouver une méthode pour l'étude de ces corps.

Ces premières observations montraient déjà que les coïncidences des raies G et F étaient bien réelles et dès lors que l'hydrogène formait en effet la base de ces matières circumsolaires. Elles établissaient en outre la rapidité des changements que ces corps éprouvent, changements qui ne pouvaient être que pressentis pendant les si courtes observations des éclipses.

Les jours suivants, je mis à profit toutes les occasions que pouvait m'offrir l'état du ciel pour appliquer la nouvelle méthode et la perfectionner, autant du moins que le permettaient les instruments qui n'avaient pas été construits à ce point de vue tout nouveau.

En suivant avec beaucoup plus d'attention les lignes protubérantielles, j'ai quelquefois observé qu'elles pénètrent dans les lignes obscures du spectre solaire, accusant ainsi un prolongement de la protubérance sur le globe solaire lui-même. Ce résultat était facile à prévoir, mais l'interposition de la Lune en eût toujours rendu la constatation impossible pendant les éclipses.

Je rapporterai encore ici une observation faite le 4 septembre par un temps favorable, et qui montre avec quelle rapidité les protubérances se déforment et se déplacent.

A $9^{h}50^{m}$, l'exploration du Soleil indiquait un amas de matière protubérantielle dans la partie inférieure du disque. Pour en déterminer la figure, je me servis d'une méthode qu'on pourrait appeler *chronométrique*, parce que le temps y intervient comme élément de mesure.

Dans cette méthode, on place la lunette dans une position fixe, choisie de manière que, par l'effet du mouvement diurne, toutes les parties de la région à explorer viennent successivement se placer devant la fente du spectroscope. On note alors, pour chaque instant déterminé, la longueur

et la situation des lignes protubérantielles qui se produisent successivement.

Le temps que le disque solaire met à traverser la fente donne la valeur de la seconde en minute d'arc. Cette donnée, avec la longueur des lignes protubérantielles estimées suivant la même unité ([1]), fournit les éléments d'une représentation graphique de la protubérance.

L'application de cette méthode à l'étude de la région solaire dont je viens de parler indiquait une protubérance s'étendant sur une longueur d'environ 30 degrés, dont 10 à l'orient du diamètre vertical et 20 à l'occident. Vers l'extrémité de la portion occidentale, un nuage considérable s'élevait à $1' \frac{1}{2}$ du globe solaire. Ce nuage, long de plus de $2'$, large de $1'$, s'étendait parallèlement au limbe. Une heure après ($10^h 50^m$), un nouveau tracé montra que le nuage s'était élevé rapidement, prenant la forme globulaire. Mais les mouvements devinrent bientôt plns rapides encore; car, dix minutes après, c'est-à-dire à 11 heures, le globe s'était énormément allongé dans le sens normal au limbe solaire, ou perpendiculaire à la première direction. Un petit amas de matière s'en était détaché à la partie inférieure et se trouvait suspendu entre le Soleil et le nuage principal. Le temps qui se couvrit ne permit pas de poursuivre davantage.

Résumons ces observations.

Considérée d'abord dans son principe, la nouvelle méthode repose sur la différence des propriétés spectrales de la lumière des protubérances et de la photosphère. La lumière photosphérique émanée de particules solides ou liquides, incandescentes, est incomparablement plus puissante que celle des protubérances due à un rayonnement

---

([1]) Cette estimation s'obtient d'une manière facile en plaçant sur la fente du spectroscope deux fils dont l'écartement, réglé sur le foyer de la lunette collectrice, représente un nombre déterminé de minutes d'arc.

gazeux; aussi a-t-il été jusqu'ici à peu près impossible d'apercevoir ces protubérances en dehors des éclipses. Mais on peut renverser les termes de la question en s'adressant à l'analyse spectrale. En effet, la lumière solaire se distribue par l'analyse dans toute l'étendue du spectre, et par là s'affaiblit beaucoup. Les protubérances, au contraire, ne fournissent qu'un petit nombre de faisceaux dont l'intensité reste très-comparable aux rayons solaires correspondants. C'est ainsi que les raies protubérantielles sont perçues très-facilement dans un champ spectral, sous le spectre solaire, tandis que les images directes des protubérances sont comme écrasées par la lumière éblouissante de la photosphère.

Une circonstance fort heureuse pour la nouvelle méthode vient s'ajouter à ces données favorables. En effet, les raies lumineuses des protubérances correspondent à des raies obscures du spectre solaire. Il en résulte que non-seulement on les aperçoit plus facilement dans le champ spectral, sur les bords du spectre solaire, mais qu'il est même possible de les voir dans l'intérieur de ce spectre, et par conséquent de suivre la trace des protubérances sur le globe solaire même.

Au point de vue de la détermination de l'espèce chimique, les procédés suivis pendant les éclipses totales comportaient toujours une certaine incertitude : en l'absence de la lumière solaire, on était obligé de recourir à l'intermédiaire des échelles pour fixer la position des raies des protubérances. La nouvelle méthode permet de comparer directement les raies protubérantielles aux raies solaires. Les identifications sont alors absolument certaines.

Au point de vue des résultats obtenus pendant la courte période où elle a été appliquée, la méthode spectro-protubérantielle a permis de constater :

1° Que les protubérances lumineuses observées pendant

les éclipses totales appartiennent incontestablement aux régions circumsolaires;

2° Que ces corps sont formés d'hydrogène incandescent et que ce gaz y prédomine, s'il n'en forme pas la composition exclusive;

3° Que ces corps circumsolaires sont le siége de mouvements dont aucun phénomène terrestre ne peut donner une idée, des amas de matière dont le volume est plusieurs centaines de fois plus grand que celui de la terre se déplaçant et changeant complétement de forme dans l'espace de quelques minutes.

Tels sont les principaux résultats obtenus. J'espère que, malgré l'état de ma vue fatiguée par mes longues études sur la lumière, je pourrai continuer ces travaux; j'aurai l'honneur de soumettre ces résultats au Bureau.

J'ajouterai, en terminant, que j'ai eu l'occasion de continuer aussi mes études sur le spectre de la vapeur d'eau. Le climat de l'Inde, très-humide en ce moment, est très-favorable à ces recherches. Je suis conduit à attribuer au spectre de cette vapeur une importance tous les jours plus grande; l'ensemble de mes études à Paris et ici me conduit à reconnaître une action élective sur l'ensemble des radiations solaires depuis les rayons obscurs jusqu'aux rayons ultra-violets, bien que, dans le violet, l'action élective soit beaucoup plus difficile à constater. Ces études formeront l'objet d'une communication séparée.

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE

PUBLIÉS A L'ÉTRANGER,

PAR M. WURTZ.

Sur un mode de formation synthétique des alcools et sur la structure chimique de l'éthylène; par MM. A. Boutlerow et Ossokin (¹).

Lorsqu'on substitue, dans l'alcool, du méthyle ou de l'éthyle à 1 atome d'hydrogène du radical éthyle, on forme un alcool propylique ou un alcool butylique :

$$\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O - H + CH^3 = \left.\begin{matrix} C^3H^7 \\ H \end{matrix}\right\} O,$$

$$\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O - H + C^2H^5 = \left.\begin{matrix} C^4H^9 \\ H \end{matrix}\right\} O.$$

La nature de cet alcool propylique ou de cet alcool butylique doit être différente suivant la structure du reste C^2H^4, c'est-à-dire suivant que dans le radical éthyle, $C^2H^5 = \left.\begin{matrix} CH^3 \\ CH^2 \end{matrix}\right\}$, 1 atome d'hydrogène a été remplacé dans le groupe CH^3 ou dans le groupe CH^2. Dans le premier cas le reste offre la constitution $\left.\begin{matrix} CH^2 \\ CH^2 \end{matrix}\right\}$; dans le second, il est formé de $\left.\begin{matrix} CH^3 \\ CH \end{matrix}\right\}$, en supposant toutefois que la soustraction de 1 atome d'hydrogène n'ait déterminé aucun mouvement atomique dans ce même reste C^2H^4.

Dans le premier cas, on aurait des alcools normaux de la forme :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2.OH \end{matrix} \quad \text{et} \quad \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2.OH. \end{matrix}$$

(¹) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLV, p. 257 (nouvelle série, t. LXIX), mars 1868.

Dans le second cas, des alcools secondaires de la forme :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH^3 \end{matrix} \qquad\qquad \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ C^2H^5 \end{matrix}$$

Alcool
propylique secondaire,
biméthylcarbinol,
alcool isopropylique.

Alcool
butylique secondaire,
méthyléthylcarbinol,
hydrate de butylène.

Guidés par ces considérations, les auteurs ont fait réagir du zinc-méthyle et du zinc-éthyle sur l'iodhydrine du glycol $\left.\begin{matrix} C^2H^4I \\ H \end{matrix}\right\} O$. La réaction s'accomplit en deux phases :

$$\left.\begin{matrix} C^2H^4I \\ H \end{matrix}\right\} O + R^2Zn = \left.\begin{matrix} C^2H^4I \\ (RZn)' \end{matrix}\right\} O + RH,$$

$$2\left[\left.\begin{matrix} C^2H^4I \\ (RZn)' \end{matrix}\right\} O\right] + R^2Zn = 2\left.\begin{matrix} C^2H^4R \\ (RZn)' \end{matrix}\right\} O + ZnI^2.$$

En décomposant par l'eau les combinaisons formées dans la dernière réaction, on obtient les nouveaux alcools.

Les auteurs ont ajouté goutte à goutte le zinc-méthyle à l'iodhydrine du glycol maintenue sous une couche de benzine du commerce. L'action est violente, et chaque goutte de zinc-méthyle détermine une effervescence due à un dégagement de gaz de marais. Il se forme peu à peu une masse blanche cristalline. La réaction terminée, on distille au bain-marie, dans un courant de gaz carbonique, de manière à éloigner la benzine et le zinc-méthyle en excès; on expose ensuite le résidu fondu et laiteux sous la cloche d'une machine pneumatique. En distillant la benzine, il faut éviter de porter l'eau du bain-marie à l'ébullition, de peur que le contenu du ballon ne fasse explosion.

La masse solidifiée sous la machine pneumatique est cristalline, d'un blanc jaunâtre. C'est le corps $\left.\begin{matrix} C^2H^4I \\ (CH^3Zn)' \end{matrix}\right\} O$. Au contact de l'eau, elle se décompose rapidement avec un fort dégagement de gaz et formation d'hydrate de zinc et d'iodhydrine du glycol régénérée :

$$\left.\begin{matrix} C^2H^4I \\ (CH^3Zn)' \end{matrix}\right\} O + 2H^2O = \left.\begin{matrix} C^2H^4I \\ H \end{matrix}\right\} O + CH^4 + \left.\begin{matrix} Zn \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2.$$

Pour faire réagir le zinc-méthyle sur ce corps, on introduit les deux substances dans un matras en verre épais qu'on a surmonté d'un réfrigérant ascendant.

A l'extrémité supérieure de celui-ci, on adapte un tube recourbé qui plonge dans une colonne de mercure haute de 3 à 4 pieds. Le ballon est chauffé au bain-marie. Le point d'ébullition du zinc-méthyle étant ainsi élevé par suite de la pression augmentée, la réaction s'accomplit dans l'espace de dix à douze heures. Au bout de ce temps, le mélange du nouveau corps $\left.\begin{matrix} C^3H^7 \\ C\,H^3Zn \end{matrix}\right\} O$ avec le zinc-méthyle en excès est projeté dans une grande quantité d'eau froide, l'hydrate de zinc formé est dissous dans l'acide chlorhydrique, et le liquide, après avoir été filtré et neutralisé par la potasse caustique, est soumis à la distillation. Le nouvel alcool passe avec les premiers produits. On le rectifie après l'avoir desséché sur la potasse fondue, puis sur un morceau de sodium. Le produit obtenu passe de 81 à 83 degrés. Il a donné à l'analyse des nombres assez éloignés de ceux qu'exige la formule

$$C^3H^8O.$$

Néanmoins, les auteurs croient pouvoir admettre que le produit obtenu renferme de l'alcool isopropylique. Quelques gouttes de ce produit ayant été converties en iodure, ce dernier a passé au-dessous de 90 degrés. Par oxydation au moyen du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique, l'alcool s'est converti en une acétone (bouillant entre 55 et 60 degrés) qui a donné, par une oxydation plus complète, de l'acide acétique, mais point d'acide propionique. Ces faits viennent à l'appui de l'hypothèse énoncée plus haut sur la nature de l'alcool obtenu.

En faisant réagir le zinc-éthyle sur l'iodhydrine du glycol, on a obtenu, par un traitement semblable à celui qui vient d'être décrit, un liquide alcoolique doué d'une odeur particulière, et dans lequel les auteurs ont signalé l'existence de l'alcool pseudobutylique. Ce corps a donné un iodure dont le point d'ébullition s'est élevé, à la fin, de 112 à 120 degrés, et dont la composition répondait sensiblement à la formule

$$C^4H^9I.$$

Décomposé par l'eau et l'oxyde d'argent, ce corps a régénéré le pseudo-alcool.

Ce dernier, oxydé au moyen du bichromate de potassium et de l'acide sulfurique, s'est converti en une acétone formant une masse cristalline avec le bisulfite de soude. L'alcool en question est donc un alcool secondaire. C'est l'hydrate de butylène ou le méthyléthylcarbinol

$$\begin{array}{c} C^2H^5 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

L'acétone formée par son oxydation est sans doute le corps

$$\begin{array}{c} C^2H^5 \\ | \\ CO \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

Les réactions qui ont été décrites plus haut, et dans lesquelles on voit se former des alcools secondaires renfermant deux groupes C^nH^{2n+1}, par la substitution d'un de ces groupes à l'iode de C^2H^4I semblent indiquer que le reste C^2H^4 renferme déjà un de ces groupes, c'est-à-dire du méthyle, et que sa constitution est, par conséquent, représentée par la formule

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH \end{array}$$

Toutefois les auteurs ne s'arrêtent point à cette conclusion. Il leur paraît plus probable que le groupe éthylène est

$$\left.\begin{array}{c} CH^2 \\ | \\ CH^2 \end{array}\right\},$$

et qu'il subit une transformation moléculaire dans la réaction même du zinc-méthyle ou du zinc-éthyle sur l'iodhydrine,

$$C^2H^4I.OH.$$

Sur quelques carbures d'hydrogène de la série C^nH^{2n};
par M. Boutlerow [1].

Voulant décider par l'expérience la question de savoir si le propylène préparé par la décomposition par la chaleur de l'alcool

---

[1] *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLV, p. 271 (nouvelle série, t. LXIX), mars 1868.

amylique est identique avec celui que M. Berthelot a obtenu en traitant l'iodure d'éthyle par le mercure et l'acide chlorhydrique, l'auteur a institué quelques expériences comparatives sur le gaz obtenu par l'un et l'autre procédé. Il fait réagir l'acide iodhydrique très-concentré, d'une part, sur le gaz dérivant de l'iodure d'allyle, et de l'autre, sur celui obtenu avec l'alcool amylique.

L'iodure obtenu dans le premier cas a présenté après purification le point d'ébullition 89 degrés.

L'iodure obtenu avec le gaz pyrogéné provenant de l'alcool amylique a passé à la distillation de 90 à 120 degrés et au-dessus. Le résidu s'est décomposé avec dégagement de vapeurs d'iode. La partie qui avait distillé était évidemment un mélange et renfermait un produit qui était facilement décomposé par l'eau et l'oxyde d'argent. La masse entière, ayant été soumise à l'action de ce corps s'est convertie en un magma assez cohérent qui a été séparé du liquide aqueux surnageant, lavé à l'eau, et traité ensuite par l'alcool concentré, en ayant soin de refroidir fortement. La solution alcoolique, filtrée rapidement à travers une toile, tenait en dissolution l'iodure difficilement attaquable à froid par l'oxyde d'argent, mais qui eût réagi sur lui en présence de l'alcool. De là la nécessité de filtrer rapidement et de refroidir. Mélangé avec de l'eau, le liquide alcoolique a laissé déposer un iodure insoluble dont la plus grande partie a passé de 89 à 92 degrés. Cet iodure semble donc être de l'iodure d'isopropyle identique avec l'autre.

Du liquide aqueux séparé par décantation de la masse agglutinée de l'iodure d'argent, on a pu séparer par distillation une certaine quantité de triméthylcarbinol solide $(CH^3)^3\text{-}COH$. L'iodure [1] correspondant à cet alcool tertiaire s'était donc formé par la fixation de l'acide iodhydrique sur le butylene, $C\left\{\begin{matrix}(CH^3)^2\\ CH^2\end{matrix}\right.$, contenu dans le gaz pyrogéné de l'alcool amylique. C'est avec ce butylène que M. Wurtz a préparé le glycol butylénique. Celui-ci doit donc

---

[1] Ce produit se comporte donc comme l'iodhydrate d'amylène, ou iodure de pseudo-amyle. A. W.

offrir la constitution

$$\left.\begin{matrix} \mathrm{H} \\ \left\{ \mathrm{C(CH^3)^2} \right. \\ \left\{ \mathrm{CH^2} \right. \\ \mathrm{H} \end{matrix}\right. \begin{matrix} \} \mathrm{O} \\ \\ \} \mathrm{O} \end{matrix} = \begin{matrix} \mathrm{(CH^3)^2} \\ \| \\ \mathrm{C-OH} \\ | \\ \mathrm{CH^2.OH} \end{matrix}$$

et l'acide butylactique résultant de son oxydation doit être

$$\left.\begin{matrix} \mathrm{H} \\ \left\{ \mathrm{C(CH^3)^2} \right. \\ \left\{ \mathrm{CO} \right. \\ \mathrm{H} \end{matrix}\right. \begin{matrix} \} \mathrm{O} \\ \\ \} \mathrm{O} \end{matrix} = \begin{matrix} \mathrm{(CH^3)^2} \\ \| \\ \mathrm{C-OH} \\ | \\ \mathrm{CO.OH} \end{matrix}$$

Les deux iodures bouillant vers 89 degrés, dont il a été question plus haut, ont été convertis en alcools, par l'ébullition avec l'oxyde d'argent et l'eau. Dans les deux cas, le produit obtenu a présenté les mêmes propriétés (point d'ébullition environ 80 degrés). Il a donné de l'acide acétique par l'oxydation. C'était de l'alcool isopropylique. Ces expériences tendent à démontrer l'identité des gaz propylène d'origine différente, conclusion qui a été corroborée par une autre série d'expériences relatives à l'action de l'acide hypochloreux sur ces gaz. Les chlorhydrines obtenues ayant été réduites par l'amalgame de zinc, les alcools formés dans cette réaction ont donné par l'oxydation de l'acétone et des acides qui, suivant l'auteur, sont des mélanges d'acide acétique et d'acides supérieurs, mais qui ne renferment point d'acide propionique. Bien que les chiffres obtenus par l'auteur dans l'analyse de ces sels d'argent ne paraissent pas appuyer la conclusion concernant l'absence de l'acide propionique, il admet que les alcools correspondants, n'ayant pas fourni cet acide par l'oxydation, ne constituent pas l'alcool propylique normal, mais l'alcool isopropylique. Il conclut de ces expériences qué le propylène obtenu par l'un ou l'autre procédé doit offrir la structure

$$\begin{matrix} \mathrm{CH^3} \\ | \\ \mathrm{CH} \\ | \\ \mathrm{CH^2} \end{matrix} \quad \text{ou} \quad \begin{matrix} \mathrm{CH^3} \\ | \\ \mathrm{C} \\ | \\ \mathrm{CH^2} \end{matrix}$$

et regarde la première formule comme la plus probable.

Recherches sur le groupe quinonique; par M. Ch. Graebe [1].

On sait que M. Kekulé a émis l'opinion que la quinone renferme une chaîne benzique ouverte et qu'elle offre la constitution

$$CO = CH - CH = CH - CH = CO\ (^2),$$

Il en résulterait que les 6 atomes de carbone de cette chaîne sont combinés à un nombre d'éléments représentant 8 monovalences ou atomicités, et que dès lors la quinone représente une combinaison plus saturée que la benzine ou l'hydroquinone. Cette dernière conséquence présente quelque chose d'étrange par la raison qu'il serait difficile d'admettre que, dans la réduction de la quinone en hydroquinone sous l'influence d'agents réducteurs, la combinaison la plus saturée pût se convertir en une autre qui le fût moins. En raison de cette difficulté l'auteur a entrepris, sur la quinone, de nouvelles recherches qui ont conduit à émettre, sur la constitution de ce corps, le point de vue suivant.

La quinone est un produit de substitution de la benzine, et en dérive par la substitution de 2 atomes d'oxygène à 2 atomes d'hydrogène, de telle sorte que deux des atomicités de l'oxygène soient employées à river entre eux ces 2 atomes $(O - O)''$. Les formules suivantes font comprendre cette conception et les relations qui existent entre la quinone et l'hydroquinone :

$$\underbrace{C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} O \\ | \\ O \end{array} \right.}_{\text{Quinone.}} \qquad \underbrace{C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ OH \end{array} \right.}_{\text{Hydroquinone.}}$$

L'action du perchlorure de phosphore sur la tétrachloroquinone fournit un argument en faveur de cette hypothèse. En effet, si l'on suppose les 2 atomes d'oxygène de cette combinaison remplacés par 4 atomes de chlore, on voit que 2 de ces atomes demeureraient sans aucun lien avec le reste de la molécule : ils

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLVI, p. 1 (nouvelle série, t. LXX), avril 1868.

(2) $C = 12;\quad H = 1;\quad O = 16.$

doivent donc se détacher

$$C^6Cl^4\left\{\begin{matrix}O\\ |\\ O\end{matrix}\right. \qquad C^6Cl^4\left\{\begin{matrix}Cl & Cl\\ Cl & Cl\end{matrix}\right.$$

Tétrachloro-
quinone.

L'expérience prouve, en effet, que la réaction donne naissance, non pas à la combinaison C^6Cl^8, mais à de la benzine hexachlorée.

Un autre argument en faveur de l'hypothèse énoncée plus haut est fourni par l'action des corps oxydants sur les hydroquinones éthylées et acétylées qui seront décrites plus loin. On sait avec quelle facilité les agents oxydants convertissent l'hydroquinone en quinone, en enlevant 2H. Ces 2H étant remplacés dans les dérivés dont il s'agit par les groupes éthyle et acétyle, il est clair qu'il faudra détruire ceux-ci pour transformer les restes en un composé quinonique. C'est ce que l'expérience établit : les corps

$$C^6Cl^4\left\{\begin{matrix}O.C^2H^5\\ O.C^2H^5\end{matrix}\right. \quad \text{et} \quad C^6Cl^4\left\{\begin{matrix}O.C^2H^3O\\ O.C^2H^3O\end{matrix}\right.$$

Diéthylétra-
chlorohydroquinone.

Diacétyltétra-
chlorohydroquinone.

ne se convertissent en tétrachloroquinone que par l'action d'oxydants très-énergiques.

En résumé, l'auteur admet que la quinone est une benzine dont 2 atomes d'hydrogène sont remplacés par le groupe $(O^2)''$. Nous extrayons de son Mémoire les faits suivants.

I. Préparation du chloranile. — On verse, dans une capsule, de l'acide chlorhydrique du commerce étendu de son volume d'eau et on y ajoute peu à peu un mélange de 1 partie de phénol et de 4 parties de chlorate de potasse, en chauffant doucement. Bientôt des cristaux rouges apparaissent à la surface. On continue à ajouter du chlorate de potasse, par petites portions, jusqu'à ce que la couleur rouge des cristaux ait fait place à une teinte jaune. Ces cristaux sont lavés d'abord à l'eau, puis à l'alcool froid. Ils sont formés par un mélange de tétrachloroquinone (chloranile) et de trichloroquinone. On ne parvient pas à séparer ces deux corps par voie de cristallisation dans l'alcool. Pour effectuer cette séparation il faut les convertir d'abord en dérivés hydroquinonés,

séparer ceux-ci et les transformer de nouveau par oxydation en dérivés de la quinone. Pour cela on les suspend dans l'eau, et on sature la liqueur par l'acide sulfureux à la température ordinaire. Au bout de douze à vingt-quatre heures les cristaux jaunes sont convertis en cristaux incolores. On épuise alors la masse à plusieurs reprises par l'eau bouillante, qui laisse un résidu cristallin, et on filtre. La solution laisse déposer de gros cristaux de trichlorohydroquinone. Ce corps est pur. On le convertit en trichloroquinone soit par l'acide azotique soit par l'ébullition avec le chlorure ferrique.

Le résidu cristallin, insoluble dans l'eau bouillante, est formé en très-grande partie de tétrachlorohydroquinone. Il est difficile d'obtenir ce corps entièrement pur, soit en répétant souvent le traitement par l'eau bouillante, soit en le faisant cristalliser du sein de l'alcool, de l'acide acétique, de la benzine, du pétrole. La même observation s'applique à la tétrachloroquinone qu'on obtient en délayant le composé hydroquinoné dans l'acide chlorhydrique et en ajoutant du chlorate de potasse.

II. Tétrachloroquinone. — Lorsqu'on chauffe, en vase clos, de 180 à 200 degrés, 1 partie de ce corps avec 2 $\frac{1}{2}$ parties de perchlorure de phosphore et 2 $\frac{1}{2}$ parties d'oxychlorure, $PhOCl^3$, on obtient des aiguilles incolores suspendues dans un liquide jaune. Ces aiguilles sont la benzine hexachlorée C^6Cl^6. (*Voir* p. 434.)

Action du chlorure d'acétyle sur la tétrachloroquinone. — Lorsqu'on chauffe la tétrachloroquinone, avec environ le double de son poids de chlorure d'acétyle, à une température de 160 à 180 degrés, le contenu du tube se concrète en une masse solide. Après l'avoir lavée avec une solution étendue de soude on la sublime. C'est la diacétyltétrachlorohydroquinone $C^6Cl^4(O.C^2H^3O)^2$. Ce corps se distingue de la tétrachloroquinone par deux groupes acétyle qui s'y sont ajoutés purement et simplement. Qu'est devenu le chlore qui était combiné à cet acétyle dans le chlorure? L'auteur suppose qu'il s'est porté sur un excès de chlorure d'acétyle, de manière à former des produits de substitution. Pour l'interprétation détaillée de la réaction nous renvoyons le lecteur au Mémoire original.

Action de l'acide sulfureux sur le chloranile en solution alcoo-

lique et acétique. — M. Hesse avait décrit un corps

$$C^6H(C^2H^5)Cl^4O^2.C^6H^2Cl^4O^2$$

résultant de l'action du gaz sulfureux sur le chloranile brut suspendu dans l'alcool. D'après les expériences de l'auteur ce corps n'est qu'un mélange de trichlorohydroquinone et de tétrachlorohydroquinone.

III. Tétrachlorohydroquinone. — L'auteur décrit d'abord des sels et des éthers de ce corps. Le sel de potasse $C^6Cl^4(OK)^2$ se forme lorsqu'on dissout la tétrachlorhydroquinone dans la potasse. Traitée par l'acide chlorhydrique, cette solution laisse déposer la tétrachlorohydroquinone. Lorsqu'on la chauffe au contact de l'air, elle absorbe de l'oxygène et laisse déposer des cristaux de chloranilate de potassium :

$$2C^6Cl^4\left\{\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix}\right. + 2H^2O + O^2 = \underbrace{2C^6Cl^2(OK)^2\left\{\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix}\right.}_{\text{Chloranilate de potassium.}} + 4HCl$$

L'éther correspondant au sel de potassium précédent

$$C^6Cl^4\left\{\begin{matrix}O.C^2H^5\\O.C^2H^5\end{matrix}\right.$$

a été obtenu par l'action de l'iodure d'éthyle sur ce sel. Il se présente sous forme de longues aiguilles incolores, insolubles dans l'eau, plus solubles dans l'alcool froid, très-solubles dans l'alcool bouillant et dans l'éther. Ce corps fond à 112 degrés et peut être sublimé sans altération. Chauffé avec de l'acide iodhydrique de 130 à 140 degrés, il régénère de l'iodure d'éthyle et de la tétrachlorohydroquinone.

Diacétyltétrachlorohydroquinone, $C^6Cl^4\left\{\begin{matrix}O.C^2H^3O\\O.C^2H^3O\end{matrix}\right.$. — Ce corps a été obtenu par l'action du chlorure d'acétyle sur la tétrachlorohydroquinone. Il se dégage des torrents de gaz chlorhydrique et il reste des cristaux qu'on lave et qu'on purifie par sublimation. Ce sont des aiguilles longues, incolores, brillantes, fusibles à 245 degrés, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool froid et dans l'éther. Ce corps est très-stable. La potasse

bouillante l'attaque à peine. L'acide nitrique fumant le convertit, à l'ébullition, en tétrachloroquinone.

Action du perchlorure de phosphore sur la tétrachlorohydroquinone. — Il se forme dans cette réaction de la benzine perchlorée selon l'équation suivante :

$$C^6Cl^4(OH)^2 + 2PCl^5 = C^6Cl^6 + 2POCl^3 + 2HCl.$$

IV. Trichloroquinone. — Ce corps, dont la préparation a été indiquée plus haut, fond de 164 à 166 degrés. Le perchlorure de phosphore le convertit, à une température de 180 à 200 degrés, en benzine perchlorée. L'auteur admet que cette réaction s'accomplit en deux phases, dont la première donne naissance à de la benzine pentachlorée, laquelle disparaît dans la seconde :

(1) $$C^6Cl^3HO^2 + 2PCl^5 = C^6Cl^5H + Cl^2 + 2POCl^3,$$

(2) $$C^6Cl^5H + Cl^2 = C^6Cl^6 + ClH.$$

Le chlorure d'acétyle attaque la trichloroquinone et la convertit en *diacétyltétrachlorohydroquinone* $C^6Cl^4(O.C^2H^3O)^2$, cristaux incolores fusibles de 240 à 245 degrés, identiques avec ceux qui résultent de l'action du chlorure d'acétyle sur la tétrachloroquinone :

$$\underbrace{C^6Cl^3HO^2}_{\text{Trichloroquinone.}} + \underbrace{2C^2H^3OCl}_{\text{Chlorure d'acétyle.}} = \underbrace{C^6Cl^4(O.C^2H^3O)^2}_{\text{Diacétyltétrachlorohydroquinone.}} + ClH$$

Par l'action de la potasse caustique, la trichloroquinone donne du chloranilate de potassium comme la tétrachloroquinone :

$$\underbrace{C^6Cl^3HO^2}_{\text{Trichloroquinone.}} + 2KHO = \underbrace{C^6Cl^2(OK)^2O^2}_{\text{Chloranilate de potassium.}} + HCl + H^2$$

V. Trichlorohydroquinone, $C^6Cl^3H(OH)^2$. — Ce corps, dont la préparation a été indiquée plus haut, se présente sous forme de gros cristaux prismatiques, brillants, un peu colorés en brun. Peu solubles dans l'eau froide, ils se dissolvent abondamment dans l'eau bouillante, en fondant d'abord, et en formant des solutions qui montrent souvent le phénomène de la sursaturation. La trichlorohydroquinone est très-soluble dans l'alcool et

dans l'éther. Elle fond à 134 degrés. Sous l'influence des agents d'oxydation elle se convertit en trichloroquinone. Quelquefois, lorsqu'on emploie l'acide azotique froid, en quantité insuffisante, il se forme de la *hexachloroquinhydrone*

$$C^6Cl^3H \left\{ \begin{matrix} O\text{-}O \\ OH \quad OH \end{matrix} \right\} C^6Cl^3H$$

qui se sépare sous forme d'aiguilles noires.

Passant aux combinaisons de la trichlorohydroquinone, l'auteur décrit un sel de potassium $C^6Cl^3H \left\{ \begin{matrix} OK \\ OK \end{matrix} \right.$, un sel de plomb $C^6Cl^3H \left\{ \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \right\} Pb''$ et un éther diéthylique $C^6Cl^3H \left\{ \begin{matrix} O.C^2H^5 \\ O.C^2H^5 \end{matrix} \right.$, ce dernier, obtenu par l'action de l'iodure d'éthyle sur le sel de potassium et cristallisant en longues aiguilles fusibles à 68° 5.

La diacétyltrichlorohydroquinone. — $C^6Cl^3H \left\{ \begin{matrix} O.C^2H^3O \\ O.C^2H^3O \end{matrix} \right.$ se forme par l'action du chlorure d'acétyle sur la trichlorohydroquinone. Elle fond à 153 degrés et se sublime en longues aiguilles incolores.

Le perchlorure de phosphore convertit la trichlorohydroquinone en un mélange de benzine hexachlorée et de benzine pentachlorée. L'hydrogène naissant ne l'attaque que très-difficilement, se substituant, à la longue, à un seul atome de chlore.

VI. Acide chloranilique. — On doit à M. Erdmann cette observation curieuse que, sous l'influence des alcalis, deux des atomes de chlore de la tétrachloroquinone s'échangent contre de l'oxhydryle :

$$\underbrace{C^6Cl^4(O^2)''}_{\text{Tétrachloroquinone.}} + 2KHO = \underbrace{C^6Cl^2 \left\{ \begin{matrix} (O^2)'' \\ (OH)^2 \end{matrix} \right.}_{\text{Acide chloranilique.}} + 2KCl$$

D'après cette formule l'acide chloranilique serait la dioxyquinone dichlorée et devrait se convertir en fixant de l'hydrogène, comme tous les composés quinoniques en un dérivé correspondant hydroquinonique. Ce dérivé n'est autre chose que l'acide hydrochloranilique découvert par M. Koch, et que l'auteur

envisage comme la *dichlorotétroxybenzine* :

$$C^6Cl^2(OH)^4.$$

Et, de fait, il a confirmé cette formule en introduisant dans ce dérivé hydroxylé de la benzine, le groupe acétylique, comme on le verra plus loin.

Pour préparer l'acide chloranilique, l'auteur humecte le chloranile brut avec de l'alcool et l'introduit dans la potasse froide et étendue (1 partie de KHO et 25 parties d'eau) jusqu'à ce qu'elle refuse d'en dissoudre davantage. La liqueur, colorée en rouge, laisse déposer bientôt des cristaux de chloranilate de potassium. Après avoir concentré l'eau mère il y ajoute un excès de potasse caustique qui détermine la séparation d'une nouvelle portion de chloranilate. On en sépare l'acide chloranilique à l'aide d'un acide minéral.

Le perchlorure de phosphore convertit l'acide chloranilique en tétrachloroquinone (Koch) :

$$\underbrace{C^6Cl^2\left\{\begin{matrix}(O^2)\\(OK)^2\end{matrix}\right.}_{\text{Chloranilate de potassium.}} + 2PCl^5 = C^6Cl^4(O^2) + 2POCl^3 + 2KCl.$$

VII. Dichlorotétroxybenzine, Acide hydrochloranilique, $C^6Cl^2(OH)^4$. — Ce corps a été décrit par M. Koch dans une dissertation inaugurale soutenue à Marbourg en 1865. Il se forme par l'action de l'amalgame de sodium ou de l'étain et de l'acide chlorhydrique sur une solution concentrée d'acide chloranilique. On l'obtient aisément en chauffant ce dernier acide à 100 degrés, en vase clos, avec une solution concentrée d'acide sulfureux. Au bout de quelques heures la liqueur, devenue incolore, laisse déposer de longues aiguilles qui constituent le nouvel acide. Ce corps se dissout facilement dans l'eau chaude, l'alcool, l'éther, l'acide acétique étendu. Sec, il se conserve sans altération, mais à l'état humide il se colore à l'air en s'oxydant et en se convertissant de nouveau en acide chloranilique. Sa solution, dans les alcalis, se colore, de même, rapidement au contact de l'air.

Le chlorure d'acétyle réagit à froid sur l'acide hydrochloranilique en formant la *dichloracétoxylbenzine* ou *acide tétracétylhydrochloranilique* $C^6Cl^2(O.C^2H^3O)^4$, corps dérivé de la benzine par la substitution de 2 atomes de chlore à 2 atomes d'hydrogène

et de 4 groupes oxacétyle à 4 autres atomes d'hydrogène. Ce dérivé acétylique se présente sous forme d'aiguilles incolores, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool froid et dans l'éther, solubles dans l'alcool bouillant.

Par l'action du perchlorure de phosphore, l'acide hydrochloranilique se convertit en un corps $C^6Cl^4(OH)^2$ qui présente la composition de la tétrachlorohydroquinone, mais qui n'est pas identique avec ce corps par la raison qu'il est très-soluble dans l'eau (Koch). C'est donc un dérivé chloré de la pyrocatéchine ou de la résorcine.

VIII. Tétrachlorotétroxyquinhydrone,

$$C^6Cl^2(OH)^2 \left\{ \begin{matrix} O - O \\ OH \ OH \end{matrix} \right\} C^6Cl^2(OH)^2.$$

— Ce corps se forme souvent par l'action de l'acide sulfureux sur l'acide chloranilique lorsqu'on a négligé de chauffer pendant un temps suffisant ou d'ajouter assez d'acide sulfureux. Il se dépose alors des aiguilles fines, noires, qui possèdent la composition indiquée. Ce corps appartient évidemment à la série de l'hydroquinone verte.

IX. Formation d'acides sulfonés avec la tétrachloroquinone. — M. Hesse a fait cette remarque curieuse, que, par l'action du sulfite de potasse sur la tétrachloroquinone, il se forme des sels de potasse de deux acides sulfonés (1), qui sont l'acide dichlorohydroquinobisulfonique et l'acide thiochronique. C'est là le premier exemple d'un acide sulfoné formé directement avec l'acide sulfureux. De tels acides peuvent être envisagés comme des dérivés de l'acide sulfureux si l'on représente cet acide par la formule $H(SO^2.OH)$. On peut exprimer leurs modes de formation par les équations générales suivantes :

$$\underbrace{RCl}_{\text{Chlorure organique.}} + \underbrace{K(SO^2.OK)}_{\text{Sulfite.}} = R(SO^2.OK) + KCl,$$

$$\underbrace{RH}_{\text{Hydrocarbures.}} + \underbrace{OH(SO^2.OK)}_{\text{Acide sulfurique.}} = R(SO^2.OH) + OH^2.$$

(1) Le terme d'*acides sulfonés* est employé ici pour désigner les acides *sulfoconjugués* analogues aux acides éthylsulfureux, phénylsulfureux (benzolsulfurique), etc.

X. Acide dichlorohydroquinodisulfonique (!), $C^2 \left\{ \begin{array}{l} (OH)^2 \\ Cl^2 \\ (SO^3H)^2 \end{array} \right.$. — M. Hesse a obtenu le sel de potassium de cet acide en introduisant de la tétrachloroquinone dans une solution chaude de bisulfite de potassium :

$$\underbrace{C^6 \left\{ \begin{array}{l} (O^2)'' \\ Cl^4 \end{array} \right.}_{\text{Tétrachloroquinone.}} + \underbrace{3H(SO^3K)}_{\text{Bisulfite de potassium.}} = C^6 \left\{ \begin{array}{l} (OH)^2 \\ Cl^2 \\ (SO^3K)^2 \end{array} \right. + 2HCl + \underbrace{OH(SO^3K)}_{\text{Sulfate acide de potassium.}}$$

En s'oxydant sous l'influence d'un excès d'alcali, ce sel de potassium se convertit en un nouveau sel décrit par M. Hesse sous le nom *d'euthiochronate de potassium* :

$$\underbrace{C^6 \left\{ \begin{array}{l} (OH)^2 \\ Cl^2 \\ (SO^3K)^2 \end{array} \right.}_{\text{Dichlorohydroquinodisulfonate de potassium.}} + 2KHO + O = \underbrace{C^6 \left\{ \begin{array}{l} (O^2)'' \\ (OK)^2 \\ (SO^3K)^2 \end{array} \right.}_{\text{Euthiochronate de potassium.}} + 2HCl + H^2O$$

XI. Acide thiochronique, $C^6 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ O(SO^3H) \\ (SO^3H)^4 \end{array} \right.$. — M. Hesse a obtenu le sel de potassium de cet acide en ajoutant du chloranile à une solution concentrée de sulfite acide de potassium. Il est préférable d'employer le sulfite neutre, par la raison que l'acide dichlorohydroquinodisulfonique, qui prend aussi naissance dans cette réaction, se forme en plus petite quantité. Après le refroidissement on obtient, en effet, des cristaux jaunes de thiochronate de potassium et des cristaux incolores de l'autre sel. On les sépare par lévigation, les jaunes étant les plus lourds.

On purifie ces derniers par cristallisation dans l'eau et par des lavages à l'alcool bouillant. Séchés à 130 degrés, ils renferment $C^6HS^5K^5O^{17} + H^2O$. Séchés à l'air, ils contiennent, en outre, 3 molécu'es.(7,08 pour 100) d'eau de cristallisation. Les cristaux jaunes offrent donc la composition :

$$C^6 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ O(SO^3K) \\ (SO^3K)^4 \end{array} \right. + 4H^2O,$$

qui montre que l'acide thiochronique est à la fois un acide tétrasulfoné (dérivé de l'acide sulfureux) et un éther acide de l'acide sulfurique.

Lorsqu'on chauffe le thiochronate de potassium avec de l'eau, en vase clos, de 130 à 140 degrés, les cristaux jaunes disparaissent et sont remplacés par des prismes incolores : c'est l'hydroquinodisulfonate de potassium :

$$\underbrace{C^6\left\{\begin{array}{l}OH\\O(SO^3K)\\(SO^3K)^4\end{array}\right.}_{\text{Thiochronate de potassium.}} + 3H^2O = \underbrace{C^6\left\{\begin{array}{l}(OH)^2\\H^2\\(SO^3K)^2\end{array}\right.}_{\text{Hydroquinodisulfonate de potassium.}} + 3SO^4KH$$

La même transformation s'accomplit sous l'influence de l'acide chlorhydrique à 100 degrés ou encore par l'action d'agents réducteurs tels que l'amalgame de sodium et l'acide chlorhydrique ou la poudre de zinc :

$$\underbrace{C^6\left\{\begin{array}{l}OH\\O(SO^3K)\\(SO^3K)^4\end{array}\right.}_{\text{Thiochronate de potassium.}} + 6H = \underbrace{C^6\left\{\begin{array}{l}(OH)^2\\H^2\\(SO^3K)^2\end{array}\right.}_{\text{Hydroquinodisulfonate de potassium.}} + \underbrace{3H(SO^3K)}_{\text{Bisulfite de potassium.}}$$

Par l'action des alcalis le thiochronate se convertit en euthiochronate de potassium :

$$C^6\left\{\begin{array}{l}OH\\O(SO^3K)\\(SO^3K)^4\end{array}\right. + 2KOH = \underbrace{C^6\left\{\begin{array}{l}(O^2)''\\(OK)^2\\(SO^3K)^2_1\end{array}\right.}_{\text{Euthiochronate de potassium.}} + 3H(SO^3K)$$

XII. Acide euthiochronique, $\left\{\begin{array}{l}(O^2)''\\(OH)^2\\(SO^3H)^2\end{array}\right.$. — La formule précédente montre que cet acide est un dérivé de la quinone. C'est l'*acide dioxyquinodisulfonique*. L'auteur l'a isolé en décomposant exactement le sel de baryum par l'acide sulfurique et en évaporant la solution d'abord au bain-marie, puis au-dessus d'un vase renfermant de l'acide sulfurique. L'acide euthiochronique

cristallise en longues aiguilles jaunes déliquescentes, très-solubles dans l'alcool et dans l'éther. L'auteur a préparé et analysé les euthiochronates de potassium, de sodium, de baryum, d'argent.

XIII. ACIDE TÉTROXYBENZOLDISULFONIQUE (HYDROEUTHIOCHRONIQUE), $C^6 \left\{ \begin{matrix} (OH)^4 \\ (SO^3H)^2 \end{matrix} \right.$. — Le sel de potassium de cet acide, $C^6 \left\{ \begin{matrix} (OH)^4 \\ (SO^3K)^2 \end{matrix} \right. + H^2O$, se forme lorsqu'on fait bouillir l'euthiochronate de potassium avec de l'étain et de l'acide chlorhydrique. Par l'évaporation, le nouveau sel se dépose en beaux prismes qui demeurent incolores dans le chlorure stanneux, mais qui, à l'air, se colorent rapidement en orangé. On les sèche en les comprimant rapidement et en les exposant dans le vide. Secs, ils sont stables. Ils sont très-solubles dans l'eau bouillante, beaucoup moins solubles dans l'eau froide. Les solutions se colorent en rouge à l'air ou sous l'influence d'agents oxydants. Elles réduisent instantanément le nitrate d'argent et par l'ébullition le nitrate mercureux. Le chlorure ferrique y développe une coloration brun-rouge. En présence d'un excès de potasse, elles laissent déposer, au contact de l'air, des cristaux d'euthiochronate. Lorsqu'on fait réagir des oxydants sur la solution neutre ou acide, elle prend une coloration orangée, et laisse déposer de belles aiguilles rouge de minium.

Le *tétroxybenzoldisulfonate de sodium*, $C^6 \left\{ \begin{matrix} (OH)^4 \\ (SO^3Na)^2 \end{matrix} \right. + 2H^2O$, a été obtenu par l'ébullition de l'euthiochronate avec l'étain et l'acide chlorhydrique. Par le refroidissement, il s'est déposé sous forme de prismes très-solubles dans l'eau chaude, peu solubles dans l'eau froide.

XIV. ACIDE β-HYDROQUINODISULFONIQUE, $C^6 \left\{ \begin{matrix} (OH)^2 \\ H^2 \\ (SO^3H)^2 \end{matrix} \right.$. — On obtient le sel de potassium de cet acide par l'action de divers agents sur le thiochronate. Le meilleur procédé consiste à chauffer ce sel avec de l'eau, à 140 ou 150 degrés. Pour obtenir l'acide lui-même, on précipite le sel de potassium par le sous-acétate de plomb, et l'on décompose le sel de plomb par l'hydrogène sul-

furé. L'acide cristallise en tables épaisses déliquescentes, solubles dans l'alcool, à peine solubles dans l'éther. Il possède une réaction fortement acide. Le chlorure ferrique le colore en bleu.

Son sel de potassium renferme 4 molécules d'eau. Il cristallise en prismes brillants avec faces terminales obliques. Il est très-soluble dans l'eau chaude. Le perchlorure de fer colore la solution aqueuse en bleu foncé qui passe au brun lorsqu'on chauffe.

En traitant l'acide quinique par l'acide sulfurique, M. Hesse a obtenu un acide hydroquinosulfonique qui est isomérique avec le précédent.

XV. Acide trichlorohydroquinosulfonique, $C^6 \begin{cases} (OH)^2 \\ Cl^3 \\ SO^3H \end{cases}$. — On obtient ce sel en dissolvant la trichloroquinone dans une solution chaude de sulfite de potasse. L'eau mère renferme un autre sel qui s'est montré identique par ses propriétés et sa composition avec l'euthiochronate de potassium. Purifié par cristallisation dans l'eau, le trichlorohydroquinosulfate de potassium se présente en cristaux microscopiques renfermant 1 molécule d'eau de cristallisation qui se dégage de 110 à 120 degrés. Il est très-soluble dans l'eau chaude et dans l'alcool, un peu moins soluble dans l'eau froide. Le perchlorure de fer colore ses solutions en bleu foncé. L'acétate de plomb y forme un précipité très-soluble dans l'acide acétique. L'acide lui même séparé du sel de plomb par l'hydrogène sulfuré cristallise en longues aiguilles déliquescentes solubles dans l'alcool et dans l'éther.

XVI. Acide monochlorodioxyquinosulfonique, $C^6 \begin{cases} O^2 \\ Cl \\ (OH)^2 \\ SO^3H \end{cases}$. — Le meilleur procédé pour préparer le sel de potassium de ce nouvel acide consiste à mélanger une solution de trichlorohydroquinosulfonate de potassium avec de la potasse caustique et à exposer le liquide au contact de l'air dans une capsule plate, jusqu'à ce qu'il s'en sépare des aiguilles rouges. On les purifie par cristallisation dans l'eau bouillante. Ils sont très-solubles dans l'eau chaude ou froide, moins solubles dans une solution alcaline, insolubles dans l'alcool.

La composition de ce sel est exprimée par la formule

$$C^6 \left\{ \begin{matrix} O^2 \\ Cl \\ (OK)^2 \\ SO^3K \end{matrix} \right. + 2H^2O.$$

En ajoutant de l'acide chlorhydrique à la solution concentrée de ce sel de potassium, on obtient un précipité formé par des cristaux jaunes. Ils se dissolvent dans l'eau en donnant une solution rouge de sang, et se séparent de nouveau en lamelles jaunes. Ils sont moins solubles dans l'eau additionnée d'acide chlorhydrique que dans l'eau pure. Ce sel est acide et ne renferme que 1 atome de potassium, comme l'indique la formule

$$C^6 \left\{ \begin{matrix} O^2 \\ Cl \\ (OH)^2 \\ SO^3K \end{matrix} \right.$$

Les deux sels de potassium offrent une grande analogie de propriétés avec l'acide chloranilique et le chloranilate de potassium. Cette circonstance est expliquée par l'analogie de constitution de tous ces sels, constitution exprimée par les formules suivantes :

$$C^6 \left\{ \begin{matrix} O^2 \\ (OH)^2 \\ Cl \\ (SO^3K) \end{matrix} \right.$$

Monochloro-dioxyquinosulfonate acide de potassium.

$$C^6 \left\{ \begin{matrix} O^2 \\ (OH^2) \\ Cl^2 \end{matrix} \right.$$

Acide chloranilique.

$$C^6 \left\{ \begin{matrix} O^2 \\ (OK)^2 \\ Cl \\ (SO^3K) \end{matrix} \right.$$

Monochloro-dioxyquinosulfonate de potassium.

$$C^6 \left\{ \begin{matrix} O^2 \\ (OK)^2 \\ Cl^2 \end{matrix} \right.$$

Chloranilate de potassium.

En terminant son travail, l'auteur résume les résultats qu'il a obtenus. Le tableau suivant indique la constitution des nombreux

dérivés de la tétrachloroquinone et de la trichloroquinone :

$C^6Cl^3H(O^2)''$, trichloroquinone;

$C^6Cl^4(O^2)''$, tétrachloroquinone;

$C^6Cl^2\left\{\begin{matrix}(O^2)''\\(OH)^2\end{matrix}\right.$, acide chloranilique, dichlorodioxyquinone;

$C^6Cl^2\left\{\begin{matrix}(O^2)''\\(H^2Az)^2\end{matrix}\right.$, chloranilamide, dichlorodiamidoquinone;

$C^6Cl^2\left\{\begin{matrix}(O^2)''\\H^2Az\\OH\end{matrix}\right.$, acide chloranilamique, dichloroamidoxyquinone;

$C^6Cl^2\left\{\begin{matrix}(O^2)''\\(C^6H^5.HAz)^2\end{matrix}\right.$, chloranilphénylamide, dichlorodiphénylamidoquinone;

$C^6\left\{\begin{matrix}(O^2)''\\(OH)^2\\(SO^3H)^2\end{matrix}\right.$, acide euthiochronique, dioxyquinodisulfonique;

$C^6\left\{\begin{matrix}(O^2)''\\(OH)^2\\Cl\\SO^3H\end{matrix}\right.$, acide monochlorodioxyquinosulfonique;

$C^6\left\{\begin{matrix}OH\\O(SO^3H)\\(SO^3H^4)^4\end{matrix}\right.$, acide thiochronique;

$C^6Cl^3H(OH)^2$, trichlorohydroquinone;

$C^6Cl^4(OH)^2$, tétrachlorohydroquinone;

$C^6H^2\left\{\begin{matrix}(OH)^2\\(SO^3H)^2\end{matrix}\right.$, acide β-hydroquinodisulfonique;

$C^6Cl^2\left\{\begin{matrix}(OH)^2\\(SO^3H)^2\end{matrix}\right.$, acide dichlorohydroquinodisulfonique;

$C^6Cl^3\left\{\begin{matrix}(OH)^2\\SO^3H\end{matrix}\right.$, acide trichlorohydroquinosulfonique;

$C^6Cl^2(OH)^4$, acide hydrochloranilique, dichlorotétroxybenzine;

$C^6\left\{\begin{matrix}(OH)^4\\(SO^3H)^2\end{matrix}\right.$, acide tétroxybenzoldisulfonique,

$C^6Cl^3H\left\{\begin{matrix}O-O\\OH\ OH\end{matrix}\right\}C^6Cl^3H$, hexachloroquinhydrone;

$C^6Cl^4 \left\{ \begin{array}{c} O-O \\ OH\,OH \end{array} \right\} C^6Cl^4$, octochloroquinhydrone;

$C^6Cl^2(OH)^2 \left\{ \begin{array}{c} O-O \\ OH\,OH \end{array} \right\} Cl^6Cl^2(OH)^2$, tétrachlorotétroxyquinhydrone.

Méthode pour la transformation des composés chlorés organiques; par M. Ad. Lieben [1].

Dans son travail sur la synthèse des alcools, l'auteur a été conduit à examiner l'action de l'acide iodhydrique sur l'éther éthylchloré, $\left. \begin{array}{r} C^2H^3EtCl \\ C^2H^5 \end{array} \right\} O$ [2], et a constaté que les principaux produits de cette réaction sont l'iodure d'éthyle et l'iodure d'éthyle éthylé. Ces résultats l'ont engagé à poursuivre l'étude de l'action de l'acide iodhydrique concentré sur d'autres chlorures organiques.

Le chlorure d'éthyle ayant été chauffé à 130 degrés pendant cinq heures avec trois ou quatre fois son poids d'acide iodhydrique, d'une densité de 1,9, s'est converti en iodure d'éthyle, avec formation d'acide chlorhydrique. Cette réaction est-elle une double décomposition ordinaire ou l'acide iodhydrique agit-il en raison de sa *masse*, dans le sens de ces réactions étudiées par Berthollet? Ces questions pouvaient être abordées directement par l'expérience. De l'acide chlorhydrique en grand excès ayant été chauffé avec l'iodure d'éthyle, il s'est bien formé une petite quantité de chlorure d'éthyle, mais la masse de l'iodure est demeurée sans altération.

Du chloroforme a été chauffé à 125 degrés avec 11 fois son poids d'acide iodhydrique d'une densité de 1,9. Il ne s'est point développé une trace de gaz pendant cette réaction. Le chloroforme s'est converti en iodure de méthylène; il s'est formé en même temps de l'acide chlorhydrique. Le point d'ébullition de l'iodure CH^2I^2 s'est fixé d'une manière constante à 180 degrés (M. Boutlerow a indiqué 181 degrés). Au-dessous de 0 degré, ce corps se prend en une masse cristalline fusible à 2 degrés. On peut expri-

---

[1] *Sitzungsberichte der K. K. Akademie der Wissenschaften zu Wien*, t. LVIII, juillet 1868.

[2] $C = 12$; $H = 1$; $O = 16$.

mer, par les équations suivantes, le mode de formation de l'iodure de méthylène, dans les circonstances qui viennent d'être indiquées :

$$CHCl^3 + 3HI = CHI^3 + 3HCl,$$

$$CHI^3 + HI = CH^2I^2 + I^2.$$

L'auteur a soumis à la même réaction la benzine perchlorée C^6Cl^6 dont M. Hugo Müller admet l'identité avec le chlorure de carbone de Julin, identité qui vient d'être démontrée par les expériences de M. Bassett.

Chauffé à 130 degrés avec 8 fois son volume d'acide iodhydrique concentré, ce corps ne subit aucune altération; son point de fusion se maintient à 222 degrés.

La benzine monochlorée est partiellement attaquée à 225 degrés par l'acide iodhydrique et convertie, en petite quantité, en benzine, avec formation d'acide chlorhydrique et d'iode.

M. Berthelot a démontré récemment que le chlorure de Julin subit à 280 degrés la même transformation : il se convertit en benzine.

Sur les hydrures de benzosalicyle et de disalicyle;
par M. W.-H. Perkin (1).

L'hydrure de salicyle se distingue des autres aldéhydes par la facilité avec laquelle il échange 1 atome d'hydrogène contre 1 atome de métal. L'auteur a exprimé l'opinion que cet atome se comportait à la fois comme aldéhyde et comme alcool (phénol), et il s'est proposé de démontrer que l'atome d'hydrogène qui peut se changer contre 1 atome du métal est l'hydrogène alcoolique, c'est-à-dire celui du groupe OH attaché au radical phénylique, interprétation que rendait d'ailleurs probable *à priori* ce fait bien connu, que, dans l'acide salicylique, dans le salicylate de méthyle et dans d'autres composés, ce même hydrogène peut être remplacé par un métal.

Ayant traité par le chlorure de benzoyle, quelques grammes de salicylite de sodium (dérivé sodé de l'hydrure de salicyle), il a obtenu une huile très-épaisse, qui offre, après purification, la

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLV, p. 295 (nouvelle série, t. LXIX), mars 1869.

composition exprimée par la formule :

$$C^{14}H^{10}O^{3} = H,C^{7}H^{4}(C^{7}H^{5}O)O^{2} = \begin{array}{l} COH \\ \mid \\ C^{6}H^{4}.OC^{7}H^{5}O \end{array}$$

L'hydrure de benzosalicyle présente toutes les propriétés des aldéhydes. Il s'unit aux bisulfites en formant une poudre blanche. Chauffé avec une solution alcoolique de potasse, il se dédouble en acide benzoïque et en hydrure de salicyle. Il est plus lourd que l'eau, dans laquelle il est insoluble. Il se dissout dans l'alcool et dans l'éther.

Lorsqu'on mêle l'hydrure de salicyle avec la moitié de son poids de chlorure d'acétyle, il se dégage de l'acide chlorhydrique, et la liqueur se colore en vert olive foncé. Par le refroidissement, on obtient une masse cristalline solide qu'on purifie par expression entre des doubles de papier et par cristallisation dans l'alcool. Les analyses de ce corps conduisent à la formule

$$C^{14}H^{10}O^{3}.$$

L'auteur propose de le nommer *hydrure de disalicyle*. Il l'a trouvé identique avec le corps connu sous le nom de *parasalicyle* ou *salicylite de benzoyle*.

Il interprète sa formation à l'aide de l'équation suivante :

$$\underbrace{2\left\{\begin{array}{l} COH \\ \mid \\ C^{6}H^{4}.OH \end{array}\right.}_{\text{Hydrure de salicyle.}} + AcCl = \underbrace{\left\{\begin{array}{l} COH \\ \mid \\ C^{6}H^{4} \\ C^{6}H^{4} \\ \mid \\ COH \end{array}\right.}_{\text{Hydrure de disalicyle.}} \!\!\left.\begin{array}{l} \\ \\ \end{array}\right\} O + AcOH + HCl$$

Sur quelques nouveaux dérivés de l'hydrure de salicyle; par M. W.-H. Perkin (1).

Hydrure de méthylsalicyle, $C^{8}H^{8}O^{2} = \begin{array}{l} C^{6}H^{4}.O(CH^{3}) \\ \mid \\ COH \end{array}$. — Ce corps a été obtenu par l'action de l'iodure de méthyle sur l'hy-

(1) *Journal of the Chemical Society*, nouvelle série, t. V, p. 418; et *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLV, p. 301 (nouvelle série, t. LXIX), mars 1868.

drure de sodium-salicyle (salicylite de sodium) dissous dans 2 à 3 fois son volume d'alcool. On a chauffé de 135 à 140 degrés.

C'est une huile presque incolore qui bout à 238 degrés. Elle est plus dense que l'eau. Le sodium en dégage de l'hydrogène.

L'hydrure de méthylsalicyle est une aldéhyde. Il est isomérique avec l'hydrure d'anisyle. Il s'unit aux bisulfites alcalins. La combinaison avec le bisulfite d'ammonium cristallise en beaux prismes transparents. Le brome le convertit en un dérivé bromé, $C^8H^7BrO^2$, qui se dépose, de l'alcool bouillant, sous forme de prismes obliques aplatis, fusibles de 113° à 114°,5.

L'ammoniaque, en solution alcoolique, réagit sur l'hydrure de méthylsalicyle, et forme avec lui un composé visqueux analogue peut-être à l'hydrobenzamide.

L'acide nitrique convertit l'hydrure de méthylsalicyle en un dérivé nitrogéné.

Hydrure d'éthylsalicyle, $C^9H^{10}O^2 = \begin{matrix} COH \\ | \\ C^6H^4.O(C^2H^5) \end{matrix}$. — Préparé par le même procédé que le composé précédent, ce corps est une huile incolore qui bout de 247 à 249 degrés. Son pouvoir réfringent est considérable. Son odeur est faible à la température ordinaire. Il se dissout en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther. Il ne s'unit pas aux alcalis.

Lorsqu'on l'agite pendant quelques minutes avec son volume d'une solution saturée de bisulfite de sodium, le tout se prend en une masse de cristaux. Ce corps renferme $C^9H^{10}O^2.HNaSO^3$. Il se décompose à 100 degrés, ainsi que par l'action de l'acide chlorhydrique et de l'hydrate de potasse. Avec le bisulfite d'ammonium, on obtient de même une belle masse cristalline. Ces cristaux sont des prismes plats transparents avec des faces terminales rectangulaires.

Le brome convertit l'hydrure d'éthylsalicyle en un composé bromé, $H.C^7H^3Br(C^2H^5)O^2$, hydrure d'éthylbromosalicyle, qui cristallise de sa solution alcoolique en prismes obliques plats, légèrement troubles, peu solubles dans l'alcool froid, fusibles de 67 à 68 degrés.

Lorsqu'on mêle l'hydrure d'éthylsalicyle avec une solution

alcoolique d'ammoniaque, le liquide se trouble au bout de trois à quatre heures, et laisse déposer un corps visqueux qui se prend à la longue en une masse cristalline. L'agitation favorise cette transformation. La composition de ce produit répond à la formule

$$C^{27}H^{30}Az^{2}O^{3}.$$

Elle montre qu'il prend naissance en vertu d'une réaction analogue à celle qui produit l'hydrobenzamide :

$$\underbrace{3\,C^{9}H^{10}O^{2}}_{\text{Hydrure d'éthylsalicyle.}} + 2\,H^{3}Az = \underbrace{C^{27}H^{30}Az^{2}O^{3}}_{\text{Hydréthylsalicylamide.}} + 3\,H^{2}O$$

Cette substance est peu soluble dans l'alcool froid, plus soluble dans l'alcool bouillant, qui la laisse déposer en prismes brillants et obliques. Elle fond au bain-marie en une huile incolore qui se prend par le refroidissement en une masse résineuse.

Lorsqu'on la maintient pendant quelques heures de 160 à 165 degrés, elle fond et prend peu à peu une coloration brune. Par le refroidissement on obtient une masse résineuse qui est douée de propriétés basiques. En la reprenant par l'alcool additionné d'acide chlorhydrique, on obtient un chlorhydrate qui reste, après l'évaporation sous forme d'une masse amorphe, soluble dans l'eau bouillante. La solution aqueuse laisse déposer par le refroidissement une matière gommeuse. L'ammoniaque en précipite la nouvelle base sous forme d'un précipité caséeux. Cette base que l'auteur nomme *éthylsalidine* paraît être un isomère de l'hydréthylsalicylamide, comme l'amarine est isomérique avec l'hydrobenzamide.

Elle forme avec le chlorure platinique un sel double, poudre cristalline d'un jaune clair dont la composition répond à la formule

$$C^{27}H^{30}Az^{2}O^{3},\ H\,Pt\,Cl^{3}.$$

Mêlé avec de l'acide nitrique d'une densité de 1,4, l'hydrure d'éthylsalicyle se convertit en un dérivé nitrogéné que l'eau précipite. Lorsqu'on fait digérer ce produit avec de l'acide nitrique concentré, il se dégage des vapeurs rouges en abondance. L'eau précipite, de la liqueur acide, un corps cristallin qui est un acide

nitrogéné. La composition de ce produit est exprimée par la formule

$$C^9H^9AzO^5,$$

qui est celle de l'acide éthylnitrosalicylique :

$$C^9H^9AzO^5 = C^7H^4(AzO^2)(C^2H^5)O^3.$$

Les équations suivantes rendent compte de la formation de ce produit :

$$\underbrace{C^7H^5(C^2H^5)O^2}_{\text{Hydrure d'éthylsalicyle.}} + HAzO^3 = \underbrace{C^7H^4(AzO^2)(C^2H^5)O^2}_{\text{Hydrure de nitro-éthylsalicyle.}} + H^2O$$

$$C^7H^4(AzO^2)(C^2H^5)O^2 + O = \underbrace{C^7H^4(AzO^2)(C^2H^5)O^3}_{\text{Acide éthylnitrosalicylique.}}$$

Cet acide correspond à l'acide éthylsalicylique de M. Graebe.

Sur quelques combinaisons du groupe toluénique; par MM. H. Limpricht et H. Schwanert (1).

Toluylène, $G^{14}H^{12}$. — Ce corps est le stilbène découvert par Laurent, en 1843. Le meilleur procédé pour le préparer consiste à soumettre à la distillation sèche le sulfure de benzyle, ou le bisulfure de benzyle (Märker). On opère comme il suit.

On fait bouillir du toluène dans de grandes cornues tubulées et on y dirige un courant rapide de chlore sec. Au bout de quelque temps on soumet le produit à la distillation fractionnée, on sépare tout ce qui passe au-dessous de 175 degrés, pour le soumettre de nouveau à l'action du chlore; on transforme en combinaisons sulfurées les produits qui distillent de 175 à 210 dégrés, et qui renferment le chlorure de benzyle et le chlorobenzol, $G^7H^6Cl^2$ (les combinaisons sulfurées de ce dernier donnent pareillement du toluylène d'après M. Fleischer). Cette transformation s'accomplit par l'action d'une solution alcoolique bouillante de sulfure de potassium.

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLV, p. 330 (nouvelle série, t. LXIX), mars 1868.

Une addition d'eau au liquide alcoolique détermine la séparation des produits sulfurés qui ne tardent point à se solidifier. En les soumettant à la distillation sèche, on obtient du toluène, du sulfhydrate de benzyle, du toluylène, du sulfure de tolallyle, du thionessal, etc. Le pròduit de la distillation se prend en masse au bout de quelque temps; on le sépare par filtration et compression des substances demeurées liquides. Après l'avoir distillé de nouveau, on le dissout dans l'alcool bouillant. Ce qui se dépose par le refroidissement est du toluylène pur. Son point de fusion est situé à 120 degrés (Märker) ou à 119°,5 (Fittig). Sa densité de vapeur = 6,02 (Greville Williams) conduit à la formule

$$C^{14}H^{12}.$$

Chauffé de 140 à 150 degrés avec l'acide iodhydrique concentré, le toluylène se convertit en dibenzyle, $C^{14}H^{14}$.

L'acide iodhydrique on l'amalgame de sodium agissant en présence de l'alcool convertissent le dibromure de toluylène, $C^{14}H^{12}Br^{2}$, pareillement en dibenzyle.

L'acide sulfurique fumant dissout le toluylène à une douce chaleur en formant un acide sulfuré dont le sel de baryum a pour formule

$$C^{14}H^{14}Ba\,S^{2}O^{8}.$$

Bromure de toluylène, $C^{14}H^{12}Br^{2}$ — On l'obtient en dissolvant le toluylène dans le sulfure de carbone ou dans l'éther, et en ajoutant du brome. Le bromure se sépare presque complétement et est lavé à l'éther ou au sulfure de carbone, puis épuisé par l'alcool bouillant dans lequel il est peu soluble. Il est solide et cristallise en petites aiguilles, peu solubles daus les véhicules ordinaires, assez solubles dans le xylène bouillant. Ces cristaux fondent entre 230 et 235 degrés, et se décomposent à une température plus élevée en donnant du brome, de l'acide bromhydrique, du toluylène et du toluylène bromé, $C^{14}H^{11}Br$.

Chauffé pendant quelques heures au bain-marie avec de la potasse alcoolique, le bromure de toluylène y perd les éléments de HBr, et se convertit en *toluylène bromé,* liquide oléagineux, jaunâtre, soluble dans l'alcool et dans l'éther, et se décomposant en partie par la distillation.

Par l'action prolongée de la potasse alcoolique à 130 degrés, il se convertit en *tolan*, $\mathrm{C}^{14}\mathrm{H}^{10}$.

Lorsqu'on chauffe le bromure de toluylène pendant sept heures à 150 degrés avec de l'eau, il perd tout son brome sous forme d'acide bromhydrique, et régénère du toluylène. Il se forme en même temps une huile oxygénée, $\mathrm{C}^{14}\mathrm{H}^{10}\mathrm{O}^{2}$, identique ou isomérique avec le benzyle.

$$3\,\mathrm{C}^{14}\mathrm{H}^{12}\mathrm{Br}^{2} + 2\,\mathrm{H}^{2}\mathrm{O} = \mathrm{C}^{14}\mathrm{H}^{10}\mathrm{O}^{2} + 2\,\mathrm{C}^{14}\mathrm{H}^{12} + 6\,\mathrm{HBr}.$$

Les auteurs ont préparé quelques dérivés du bromure de toluylène, savoir :

Le bromure de toluylène bromé, $\mathrm{C}^{14}\mathrm{H}^{11}\mathrm{Br}^{3}$, qui se présente en aiguilles incolores ou jaunâtres, solubles dans l'alcool et dans l'éther, et qui a été obtenu en ajoutant du brome à une solution éthérée de toluylène bromé;

L'acétate de toluylène, $\mathrm{C}^{14}\mathrm{H}^{12}(\mathrm{C}^{2}\mathrm{H}^{3}\mathrm{O})^{2}\mathrm{O}^{2}$, obtenu par l'action de l'acétate d'argent à 130 degrés, sur le bromure de toluylène : croûtes cristallines incolores;

L'oxalate de toluylène obtenu par un procédé analogue et qui ne cristallise pas;

L'alcool toluylénique, $\mathrm{C}^{14}\mathrm{H}^{14}\mathrm{O}^{2}$, obtenu par l'action d'une solution alcoolique de potasse sur l'acétate ou d'une solution alcoolique d'ammoniaque sur l'oxalate de toluylène. Il est solide et forme des cristaux incolores, assez volumineux, très-solubles dans l'éther et dans l'alcool concentré, et qui se dissolvent, à chaud, même dans l'alcool faible. Ces cristaux se ramollissent à 112 degrés; à 120 degrés la fusion est complète. Ce corps est évidemment identique avec l'hydrobenzoïne, $\mathrm{C}^{14}\mathrm{H}^{14}\mathrm{O}^{2}$, que M. Zinin a obtenue en traitant l'essence d'amandes amères par l'acide chlorhydrique et le zinc. Cette identité a été établie surtout par la transformation de l'alcool toluylénique en benzoïne, $\mathrm{C}^{14}\mathrm{H}^{12}\mathrm{O}^{2}$, sous l'influence de l'acide nitrique.

Éther toluylénique, $\mathrm{C}^{14}\mathrm{H}^{10}\mathrm{O}$. — Les auteurs n'ont obtenu cette combinaison qu'une fois, en chauffant l'acétate toluylénique, dans des tubes scellés avec une solution alcoolique de potasse. Ce corps se dépose de l'alcool sous forme d'aiguilles plates, et de l'éther en aiguilles très-fines.

Tolan, $C^{14}H^{10}$. — Les circonstances où se forme ce carbure d'hydrogène ont été indiquées plus haut. Il se dépose de sa solution éthérée sous forme de gros cristaux transparents, de sa solution alcoolique en longues aiguilles, ou en lamelles dans le cas d'un refroidissement rapide. Il fond à 60 degrés. Sa solution éthérée étant traitée par le brome, il se forme un dibromure

$$C^{14}H^{10}Br^2.$$

Ce bromure se dépose de sa solution alcoolique en petites aiguilles très-plates, ou en lamelles nacrées. Il fond de 200 à 205 degrés. Lorsqu'on le chauffe il distille en partie, tandis qu'une autre partie se décompose en brome, acide bromhydrique, en un corps formant des aiguilles longues, fusibles à 85 degrés et en une huile non cristallisable.

Sur une nouvelle série d'homologues de l'acide cyanhydrique (¹).

On sait que M. Cloëz a signalé la formation de l'acide prussique par l'action de l'ammoniaque sur le chloroforme. L'auteur ayant répété cette expérience, qui exige l'intervention d'une température élevée et d'une forte pression, a trouvé que la réaction est rendue plus facile par la présence de la potasse. De là l'idée d'étendre cette réaction aux homologues de l'ammoniaque dans l'espoir d'obtenir ainsi les homologues de l'acide prussique, c'est-à-dire les cyanures organiques. L'expérience a été faite d'abord avec l'aniline.

Cyanure de phényle. — Un mélange d'aniline, de chloroforme et d'une solution alcoolique de potasse fournit par la distillation un liquide d'une odeur pénétrante, aromatique. Distillé, ce produit fournit d'abord de l'alcool, puis de l'eau, et l'on obtient finalement une huile, qui renferme, indépendamment du cyanure de phényle, un excès d'aniline. Cette base étant enlevée par l'acide oxalique, il reste un liquide, lequel, déshydraté par la potasse et purifié par distillation, présente une teinte verdâtre lorsqu'il est vu par transparence et des reflets bleu-foncé par ré-

---

(¹) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLIV, p. 114 (nouvelle série, t. LXVIII), octobre 1867.

flexion. Ce liquide est le cyanure de phényle, C^7H^5Az. Il prend naissance en vertu de la réaction suivante :

$$\underbrace{C^6H^7Az}_{\text{Aniline.}} + \underbrace{CHCl^3}_{\text{Chloroforme.}} = \underbrace{C^7H^5Az}_{\text{Cyanure de phényle.}} + 3HCl$$

Ce cyanure ne peut pas être distillé sans altération.

Lorsqu'on le soumet à l'ébullition, le thermomètre se maintient pendant quelque temps à 167 degrés et s'élève ensuite rapidement à 230 degrés. Il distille un liquide brun dépourvu d'odeur et qui se prend par le refroidissement en une masse cristalline magnifique.

Le cyanure de phényle se distingue par la facilité avec laquelle il s'unit à d'autres cyanures. Celui d'argent forme avec lui une combinaison bien cristallisée.

Les acides exercent sur lui une action caractéristique. Même étendus, ils le dédoublent en acide formique et en aniline. L'action est très-énergique avec les acides concentrés : le mélange entre spontanément en ébullition. L'équation suivante exprime ce dédoublement :

$$\underbrace{C^7H^5Az}_{\text{Cyanure de phényle.}} + 2H^2O = \underbrace{CH^2O^2}_{\text{Acide formique.}} + \underbrace{C^6H^7Az}_{\text{Aniline.}}$$

On sait que le benzonitrile isomérique avec le cyanure de phényle n'est attaqué que lentement par les acides, et que par l'action des alcalis il se dédouble rapidement en acide benzoïque et en ammoniaque :

$$\underbrace{C^7H^5Az}_{\text{Benzonitrile.}} + 2H^2O = \underbrace{C^7H^6O^2}_{\text{Acide benzoïque.}} + H^3Az$$

La transformation du benzonitrile en acide benzoïque ne s'accomplit pas d'un seul coup. En fixant une seule molécule d'eau, le benzonitrile se convertit en benzamide :

$$\underbrace{C^7H^5Az}_{\text{Benzonitrile.}} + H^2O = \underbrace{C^7H^7AzO}_{\text{Benzamide.}}$$

De tels termes intermédiaires existent aussi dans la série isomérique. A la benzamide correspond, dans le cas du cyanure de phényle, la phénylformiamide formée par suite de la réaction suivante :

$$\underbrace{C^7H^5Az}_{\text{Cyanure de phényle.}} + H^2O = \underbrace{C^7H^7AzO}_{\text{Phénylformiamide.}}$$

Toutefois, à côté de la phénylformiamide apparaît, dans la réaction dont il s'agit, un second produit intermédiaire, et que l'auteur a décrit depuis longtemps sous le nom de *méthényldiphényldiamine*. Ainsi les transformations que subit le cyanure de phényle sous l'influence de l'eau peuvent être exprimées par les équations suivantes :

$$\underbrace{C^{14}H^{10}Az^2}_{\text{2 molécules de cyanure de phényle.}} + 2H^2O = \underbrace{CH^2O^2}_{\text{Acide formique.}} + \underbrace{C^{13}H^{12}Az^2}_{\text{Méthényldiphényldiamine.}}$$

$$\underbrace{C^{13}H^{12}Az^2}_{\text{Méthényldiphényldiamine.}} + H^2O = \underbrace{C^7H^7AzO}_{\text{Phénylformiamide.}} + \underbrace{C^6H^7Az}_{\text{Aniline.}}$$

$$\underbrace{C^7H^7AzO}_{\text{Phénylformiamide.}} + H^2O = \underbrace{CH^2O^2}_{\text{Acide formique.}} + \underbrace{C^6H^7Az}_{\text{Aniline.}}$$

Sur une nouvelle série d'homologues de l'acide cyanhydrique ; par M. W. Hofmann (¹).

Cyanure d'éthyle — Lorsqu'on ajoute du chloroforme à une solution alcoolique d'éthylamine et qu'on verse le mélange dans une cornue où l'on a placé de la potasse en poudre, le liquide entre aussitôt en ébullition, et il distille un corps dont l'odeur est

---

(¹) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLVI, p. 107 (nouvelle série, t. LXX), avril 1868.

extrêmement repoussante. Indépendamment de ce corps, le produit de la distillation renferme encore de l'éthylamine, du chloroforme, de l'alcool et de l'eau, dont on ne parvient à séparer le cyanure d'éthyle qu'à l'aide de nombreuses distillations fractionnées. L'auteur fera connaître plus tard les propriétés du corps ainsi formé.

Cyanure d'amyle. — L'amylamine subit, sous l'influence du chloroforme, une transformation semblable à celle qu'on observe avec l'aniline; 1 molécule d'amylamine et 1 molécule de chloroforme renferment les éléments de 1 molécule de cyanure d'amyle et de 3 molécules d'acide chlorhydrique :

$$\underbrace{C^5H^{13}Az}_{\text{Amylamine.}} + CHCl^3 = \underbrace{C^6H^{11}Az}_{\text{Cyanure d'amyle.}} + 3HCl$$

Le cyanure d'amyle est un liquide incolore, transparent, plus léger que l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, doué d'une odeur aromatique étourdissante, qui rappelle, en même temps, celle de l'acide prussique. La vapeur excite sur la langue la sensation d'une amertume extrême, dans le pharynx un picotement.

Le cyanure d'amyle bout sans altération à 137 degrés. Il est peu attaqué par les alcalis. Les acides l'attaquent énergiquement et le dédoublent en acide formique et en amylamine :

$$\underbrace{C^6H^{11}Az}_{\text{Cyanure d'amyle.}} + 2H^2O = \underbrace{CH^2O^2}_{\text{Acide formique.}} + \underbrace{C^5H^{13}Az}_{\text{Amylamine.}}$$

L'existence d'une nouvelle classe de combinaisons isomériques avec l'acide cyanhydrique fait prévoir celle d'une série de corps homologues avec le cyanogène. On conçoit la formation de ces composés par l'action du chloroforme sur les diamines :

$$\underbrace{C^2H^8Az^2}_{\text{Éthylène-diamine.}} + \underbrace{2CHCl^3}_{\text{Chloroforme.}} = \underbrace{C^4H^4Az^2}_{\text{Dicyanure d'éthylène.}} + 6HCl$$

L'iodure d'amyle réagit énergiquement sur le cyanure d'argent. Il se forme du cyanure d'argent et un composé double de cya-

nure d'argent et de cyanure d'amyle :

$$\underbrace{C^5H^{11}I}_{\text{Iodure d'amyle.}} + \underbrace{2AgCAz}_{\text{Cyanure d'argent.}} = AgI + \underbrace{AgCAz, C^5H^{11}CAz}_{\text{Combinaison de cyanure d'argent et de cyanure d'amyle.}}$$

D'un autre côté, une certaine quantité du cyanure d'amyle se dédouble en amylène et en acide cyanhydrique.

Pour séparer le cyanure d'amyle du cyanure d'argent et de l'iodure d'argent, on peut soumettre le tout à la distillation sèche. Le liquide qui passe fournit, après plusieurs rectifications, un produit bouillant entre 135 et 137 degrés, identique avec celui qui résulte de l'action du chloroforme sur l'amylamine.

Sur l'oxysulfure de carbone; par M. C. Than (1).

L'oxysulfure de carbone possède la composition COS : c'est le sulfure de carbonyle ou de l'oxyde de carbone considéré comme radical diatomique. Il prend naissance par diverses réactions.

1° Lorsqu'on dirige du gaz oxyde de carbone avec un excès de vapeur de soufre dans un tube de porcelaine chauffé au rouge obscur, il se forme, par addition directe, une quantité notable du corps COS, mêlé, il est vrai, avec un grand excès d'oxyde de carbone dont on ne parvient pas à le séparer. Le fait de la décomposition de l'oxysulfure de carbone, par une forte calcination, explique suffisamment l'impureté du gaz obtenu dans la réaction qui vient d'être indiquée.

2° On sait que l'acide cyanique hydraté se dédouble sous l'influence de l'eau en ammoniaque et gaz carbonique :

$$(CO)''HAz + H^2O = H^3Az + CO^2.$$

S'appuyant sur cette donnée, l'auteur a eu l'idée ingénieuse de faire réagir l'eau, c'est-à-dire les acides étendus, sur l'acide sulfocyanhydrique :

$$(CS)''HAz + H^2O = H^3Az + CSO.$$

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. V du Supplément, p. 236; 1867.

L'expérience a prouvé que la réaction s'accomplit en effet dans le sens indiqué par cette équation.

Pour préparer le nouveau gaz, on introduit du sulfocyanure de potassium pulvérisé, dans un mélange refroidi de 5 volumes d'acide sulfurique concentré et de 4 volumes d'eau, de manière à former une bouillie liquide. Le dégagement du gaz commence de lui-même; s'il devenait trop tumultueux, il serait utile de refroidir; dès qu'il se ralentit, on chauffe légèrement. Pour absorber la vapeur d'eau, la vapeur de sulfure de carbone et quelques traces d'acide prussique, on dirige le gaz à travers trois tubes en U, dont le premier renferme du coton imprégné d'oxyde mercurique, le second du caoutchouc divisé en petits fragments, le troisième du chlorure de calcium. Ainsi purifié, le gaz est recueilli sur le mercure qui n'est attaqué qu'en présence de l'humidité : dans ce cas la surface se recouvre d'une petite couche de sulfure de mercure.

L'oxysulfure de carbone possède une odeur assez semblable à celle de l'acide carbonique, mais en même temps aromatique, et rappelant aussi celle de l'hydrogène sulfuré. En somme, cette odeur n'est point désagréable et se rapproche de celle des eaux sulfureuses riches en acide carbonique. L'eau absorbe environ son volume de ce gaz dont elle prend l'odeur. La saveur de la solution saturée est douce, avec un arrière-goût sulfureux. Au bout de quelques heures, l'odeur de la solution est celle de l'hydrogène sulfuré.

La densité du nouveau gaz est égale à 2,1046. Agité avec de la teinture de tournesol neutre, ce gaz la colore à peine en rouge vineux ou rouge violacé. Sa réaction acide est plus faible que celle de l'acide carbonique. Allumé, il brûle avec une flamme bleue peu éclairante, en formant du gaz carbonique et du gaz sulfureux. Il s'enflamme avec une grande facilité, non-seulement au contact d'autres flammes, mais même par l'action d'une allumette présentant un point rouge. Lorsque la combustion est incomplète, elle donne lieu à un dépôt de soufre. Mélangé avec une fois et demie son volume d'oxygène, le gaz détone au contact d'un corps incandescent, en produisant une lumière éclatante d'un blanc bleuâtre. Un mélange de 1 volume du gaz avec 7 volumes d'air brûle tranquillement.

L'hydrate de potassium et les autres hydrates alcalins l'absor-

bent plus lentement, mais aussi complétement que l'acide carbonique. La solution est entièrement inodore et dégage, par l'addition des acides, du gaz sulfhydrique et du gaz carbonique. Il est donc probable que l'action de la potasse est représentée par l'équation suivante :

$$COS + 4\,KHO = K^2CO^3 + K^2S + 2\,H^2O.$$

La solution potassique donne avec le nitrate d'argent ammoniacal un précipité noir abondant. La liqueur filtrée ne renferme aucune trace de chlore ou de cyanogène. La solution de soude caustique absorbe le gaz beaucoup moins facilement. Dans l'eau de baryte et dans l'eau de chaux, il engendre immédiatement un précipité de carbonates, tandis que des sulfures restent en dissolution. Avec le sous-acétate de plomb, il donne un précipité blanc qui devient bientôt d'un gris brunâtre. Les solutions neutres ou acides des sels de plomb, d'argent, de cuivre, ne sont pas précipitées.

Le chlore et l'acide nitrique fumant n'exercent aucune action sur ce gaz, à la température ordinaire. Le mercure l'attaque légèrement à la température de l'ébullition. Le sodium s'y recouvre d'une croûte blanche, et lorsqu'on chauffe, il s'enflamme avec explosion, en formant une masse non fusible, mélange de sulfure de sodium, de carbonate de soude et de charbon. D'autres métaux, tels que le cuivre, l'argent, le fer bien divisés, décomposent pareillement le gaz au rouge.

L'action du gaz sur le mercure-éthyle, $Hg(C^2H^5)^2$, est remarquable. A la température de l'ébullition de ce corps, il s'accomplit une décomposition violente : du mercure métallique est mis en liberté, et il se forme un liquide jaunâtre doué d'une odeur alliacée et qui est probablement du thiopropionate d'éthyle.

Chauffé au rouge obscur, le gaz commence à se décomposer en soufre et oxyde de carbone. On peut démontrer cette décomposition en introduisant le gaz dans un tube de verre dont le sommet est traversé par un fil de platine scellé dans le verre. En faisant rougir ce fil, à l'aide d'une pile de Bunsen, on voit le gaz se décomposer, et des nuages de vapeur de soufre descendre dans le tube. La décomposition terminée, le volume du gaz ne change pas. Ce qui reste est de l'oxyde de carbone.

La densité du gaz a été trouvée égale à 2,1152 — 2,1046. Le poids moléculaire qu'on en déduit est = 60,92 — 60,61. D'après la formule, COS, il serait = 60. Cette formule a été confirmée par des analyses eudiométriques.

En terminant, l'auteur affirme que l'oxysulfure de carbone existe dans la nature. Si on ne l'a point constaté jusqu'ici, c'est qu'on l'a confondu avec les produits de sa décomposition sous l'influence de l'eau. Il est contenu dans l'eau thermale récemment découverte de Harkány, dans le Comitat de Baranya (Hongrie). Il paraît exister aussi dans l'eau sulfureuse froide de Parad, source qui doit comme la précédente son odeur sulfureuse à la décomposition de l'oxysulfure de carbone en hydrogène sulfuré et en acide carbonique.

Au point de vue analytique, le nouveau gaz se distingue par les réactions suivantes.

La potasse caustique lui enlève instantanément son odeur : il se forme une solution qui fait effervescence avec l'acide sulfurique étendu en dégageant une forte odeur d'hydrogène sulfuré.

Dans les solutions acides d'*argent* et de *cadmium*, il ne forme point de précipités; ceux-ci se forment immédiatement par l'addition d'ammoniaque.

Le nitroprussiate de sodium ne produit aucun changement dans les solutions neutres ou acides d'oxysulfure de carbone; mais si l'on ajoute de la potasse ou de l'ammoniaque, la coloration bleue-violette bien connue se produit immédiatement.

Recherches sur l'acide oxybenzoïque; par M. L. Barth (1).

Dans une communication antérieure, l'auteur a montré que l'acide paroxybenzoïque monobromé fournit, par l'action de la potasse, de l'acide protocatéchique, et que le dérivé monobromé de ce dernier acide fournit, par un procédé analogue, de l'acide gallique. Ce dernier acide est donc à la fois un produit d'oxydation de l'acide oxysalicylique et de l'acide protocatéchique, et

---

(1) *Sitzungsberichte der K. K. Akademie der Wissenschaften zu Wien*; juin 1868.

forme le dernier terme de deux séries parallèles isomériques :

$C^7H^6O^2$ [1]
Acide
benzoïque.

$C^7H^6O^3$ Acide salicylique.	$C^7H^6O^3$ Acide oxybenzoïque.	$C^7H^6O^3$ Acide paroxybenzoïque.
$C^7H^6O^4$ Acide oxysalicylique.	$C^7H^6O^4$?	$C^7H^6O^4$ Acide protocatéchique.
$C^7H^6O^5$ Acide gallique.	$C^7H^6O^5$?	$C^7H^6O^5$ Acide gallique.

Ces faits étant connus, il était intéressant d'étudier les degrés d'oxydation de l'acide oxybenzoïque, et d'établir une comparaison entre les termes de cette série intermédiaire et ceux des deux autres séries. Tel est l'objet du présent travail.

Préparation de l'acide oxybenzoïque. — Le meilleur procédé consiste à convertir l'acide benzoïque en acide sulfobenzoïque, et à décomposer ce dernier acide par la potasse fondante.

Environ 100 grammes d'acide benzoïque fondu et pulvérisé étant introduits dans un ballon, on y dirige des vapeurs d'anhydride sulfurique, jusqu'à ce que ce dernier corps y soit en grand excès, et que le ballon, non refroidi, renferme une masse épaisse brunâtre. On laisse couler cette masse, par un filet mince, dans de l'eau froide, on filtre s'il est nécessaire, et on sature le liquide filtré, par un lait de chaux. On jette de nouveau sur un filtre pour séparer le sulfate calcique, et après avoir épuisé le dépôt à l'eau bouillante, on réunit les solutions, on les concentre et on les décompose par le carbonate de potasse. Le carbonate calcique étant séparé par filtration, on évapore la solution, et l'on fait cristalliser le sulfobenzoate de potassium. Il se présente en belles aiguilles.

---

[1] $C = 12$; $H = 1$; $O = 16$.

Pour le convertir en oxybenzoate, on le fond dans une capsule en argent avec deux fois et demie son poids de potasse; on dissout la masse dans l'eau, on sursature la solution par l'acide sulfurique, et on l'agite avec de l'éther. La solution éthérée abandonne l'acide oxybenzoïque en croûtes blanches. On le purifie par plusieurs cristallisations dans l'eau en ajoutant du charbon animal.

L'acide ainsi obtenu possède toutes les propriétés de celui qui a été obtenu par le procédé de M. Gerland. Il est doué d'une saveur douce; il distille sans altération; il cristallise sans eau.

Le procédé qui lui donne naissance, dans la réaction qui vient d'être décrite, est celui qui a été indiqué pour la préparation des phénols, par MM. Wurtz, Dusart et Kekulé. Il s'applique à la préparation des acides oxyaromatiques. Ayant traité par l'acide sulfurique, les acides paroxybenzoïque, salicylique, oxybenzoïque, l'auteur a obtenu les acides dioxygénés correspondants, en fondant les acides sulfonés avec la potasse. Dans toutes ces réactions on remplace le groupe SO^3H par OH.

Il décrit les sels suivants de l'acide oxybenzoïque :

Oxybenzoate de baryum...	$C^{14}H^{10}Ba''O^6$, masse gommeuse.
Oxybenzoate d'ammonium.	$C^7H^5(AzH^4)O^3$, aiguilles groupées en aigrettes.
Oxybenzoate de cadmium..	$C^{14}H^{10}Cd''O^6+H^2O$, cristaux mamelonnés, incolores.
Oxybenzoate de cuivre....	$C^{14}H^{10}Cu''O^6+H^2O$, aiguilles verdâtres.

Oxybenzoate d'éthyle, $C^7H^5(C^2H^5)O^3$. — On l'obtient en dirigeant un courant de gaz chlorhydrique dans une solution alcoolique d'acide oxybenzoïque. Lamelles ou aiguilles incolores, fusibles à 67 degrés.

Les eaux mères qui ont laissé déposer l'acide oxybenzoïque renferment une petite quantité d'acide, $C^7H^6O^4$, qui est peut-être de l'acide oxysalicylique.

ACIDE DIOXYBENZOÏQUE. — En faisant absorber les vapeurs d'acide sulfurique anhydre à l'acide oxybenzoïque, on transforme ce dernier en sulfoxybenzoïque. La masse brune sirupeuse qui ré-

sulte de la réaction est étendue d'eau, et le liquide est saturé par la chaux. Le sulfoxybenzoate de calcium est traité par le carbonate de potasse, comme il a été dit plus haut. Le sulfoxybenzoate de potassium, amené à siccité, est fondu avec la potasse. La masse se colore d'abord en bleu et se décolore ensuite de manière à prendre une teinte jaune. A ce point, on interrompt l'opération, on dissout dans l'eau, on sursature par l'acide sulfurique, et on dissout dans l'éther l'acide dioxybenzoïque mis en liberté. L'éther abandonne une masse brune épaisse. On la dissout dans l'eau, on ajoute de nouveau de l'eau, et on précipite la solution par l'acétate de plomb. Il se forme d'abord un dépôt d'un gris brunâtre qu'on sépare, puis un dépôt presque blanc qu'on recueille et qu'on décompose par l'hydrogène sulfuré. La solution filtrée et convenablement concentrée laisse déposer le nouvel acide sous forme d'aiguilles incolores qui se transforment, par un séjour prolongé dans l'eau mère, en granules et en lamelles plus larges. La composition de ces cristaux répond à la formule

$$C^7H^6O^4 + H^2O,$$

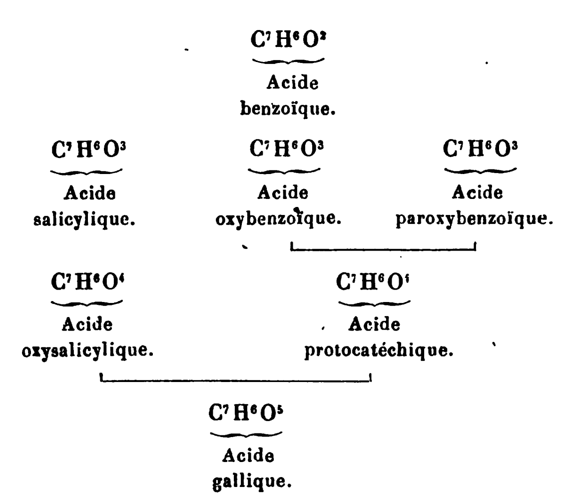
qui est celle des acides oxysalicylique et protocatéchique. L'identité de l'acide obtenu avec l'acide protocatéchique a été reconnue par un examen comparatif minutieux.

Lorsqu'on broie l'acide oxybenzoïque avec du brome et qu'on chauffe au bain-marie la bouillie ainsi obtenue, il se dégage du brome et du gaz bromhydrique. Le résidu qu'on peut faire cristalliser dans l'eau est un mélange d'acide monobromé et d'acide dibromé. Fondu avec la potasse, il régénère de l'acide oxybenzoïque, formé par substitution inverse.

Les dernières eaux mères d'où l'acide dioxybenzoïque s'est déposé donnent une petite quantité de cristaux bruns qui paraissent être formés de pyrocatéchine et d'hydroquinone. Au reste, l'auteur fait remarquer que l'acide dioxybenzoïque se forme lui-même en quantité peu considérable dans la réaction qui lui donne naissance.

Les expériences de l'auteur établissent donc qu'il se forme de l'acide protocatéchique, par l'oxydation de l'acide oxybenzoïque comme par celle de l'acide paroxybenzoïque, et que, par conséquent, il n'existe que deux acides dioxydés, savoir : l'acide oxy-

salicylique et l'acide protocatéchique, qui donnent tous deux de l'acide gallique en s'oxydant. Le tableau présenté plus haut se réduit donc aux termes suivants :



REVUE

DES

TRAVAUX DE PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER;

PAR M. BERTIN (1),

Maître de conférences à l'École Normale.

I. — CHALEUR.

1. Sur la polarisation de la chaleur à 100 degrés, et le mouvement calorifique dans l'intérieur des corps; par M. G. Magnus (2).

Les points principaux de la théorie moderne des ondulations tant calorifiques que lumineuses se trouvent déjà en germe dans les œuvres de Newton, et particulièrement dans les questions V, VIII, XII, XVIII de son *Optique*. Après Huyghens et Thomas Young, les travaux de Fresnel établirent solidement cette théorie pour les phénomènes lumineux.

Mais les phénomènes calorifiques furent longtemps considérés comme différents. Depuis Lavoisier on était habitué à regarder le calorique comme un corps simple pouvant se combiner avec les autres corps, lorsqne les travaux de Melloni vinrent montrer l'analogie de la chaleur rayonnante et de la lumière. Déjà auparavant M. Bérard avait reconnu que les rayons de chaleur peuvent être polarisés comme les rayons de lumière, et plus récemment MM. Fizeau et Foucault ont fait voir qu'ils peuvent interférer (3). Aucun physicien n'hésite maintenant à reconnaître que la chaleur rayonnante est due comme la lumière aux vibrations transversales de l'éther. Mais l'analogie ne s'étend qu'au rayonnement; la conductibilité de même que la chaleur latente et la chaleur spécifique

(1) Avec l'aide de MM. Maillot et Mascart.

(2) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXIV, p. 45-64. — *Archives de Genève*, t. XXXII, p. 265-287.

(3) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XXV, p. 447 (1847).

donnent lieu à des phénomènes qui n'ont pas leurs correspondants dans la lumière.

Cependant le mouvement que l'on appelle *chaleur* ne peut pas être de deux espèces, et si la chaleur se propage dans l'air, dans le vide ou une substance diathermane quelconque au moyen de vibrations transversales, elle doit se propager dans les corps athermanes, ou par conductibilité, de la même manière. Dans ces corps, la chaleur émise ne provient pas de la surface, mais d'une certaine profondeur, et si elle est due à des vibrations transversales intérieures, elle doit être polarisée comme la lumière, c'est-à-dire perpendiculairement au plan d'émission ([1]). C'est précisément ce que l'expérience démontre.

Arago avait reconnu depuis longtemps que la lumière émise par les corps non gazeux incandescents est polarisée perpendiculairement au plan d'émission.

MM. de la Provostaye et Desains, en 1850 ([2]), ont les premiers fait voir qu'il en était de même pour la chaleur lumineuse émise obliquement. Ils ont étendu ce résultat à la chaleur obscure, et notamment à celle qu'émet le platine platiné entre 230 et 360 degrés.

M. Magnus, en 1866 ([3]), a confirmé ces résultats pour le platine poli chauffé au rouge, mais il a contesté que le platine platiné émît dans aucun cas de la chaleur polarisée.

Aujourd'hui il se propose d'étudier la polarisation de la chaleur émise par une source à 100 degrés. Comme cette chaleur obscure ne traverse plus les analyseurs par transmission tels que les cristaux biréfringents et les lames de mica, il a employé un analyseur à réflexion, et il a disposé son expérience de la manière suivante.

La source de chaleur était un tube horizontal en fer-blanc coupé en biseau sous l'angle de 35 degrés, et dans lequel un courant de vapeur d'eau maintenait une température constante de 100 degrés. Sur la face plane du biseau on appliquait des lames diverses, qui,

---

([1]) Il faut remarquer cependant que le mouvement dans l'intérieur du corps pourrait être quelconque : la réfraction superficielle le polariserait toujours en partie.

([2]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXVIII, p. 253.

([3]) *Annales de Poggendorff*, t. CXXVII, p. 600.

après s'être échauffées à cette température, envoyaient obliquement leur chaleur sur un miroir de verre noir poli. Le faisceau incident, rendu cylindrique en passant à travers les trous de trois diaphragmes, rencontrait le miroir sous l'angle de 35 degrés avec la surface, et était reçu après la réflexion sur une pile thermo-électrique portée sur une fourchette fixée au miroir et faisant avec sa surface le même angle de 35 degrés. La pile et le miroir étaient renfermés dans une caisse de carton pour les garantir du rayonnement extérieur. En tournant le tube chauffé dans sa monture, on pouvait mettre le biseau qui émettait la chaleur dans deux positions parallèles au miroir et dans deux positions perpendiculaires. Dans les deux premières, la chaleur réfléchie par le miroir était moindre que dans les deux autres. Voici, par exemple, quelle était l'indication du galvanomètre, ou la chaleur réfléchie, lorsque le biseau de la source était recouvert par une lame de verre transparent :

Plans d'émission et de réflexion perpendiculaires.	39,5
Plans d'émission et de réflexion parallèles....	32,1
La somme est la chaleur totale.............	71,6
La différence est la chaleur polarisée........	7,4
Le rapport des deux est de	10,3 pour 100.

Il est clair pour tous ceux qui sont au courant des lois de la polarisation que cette chaleur est polarisée normalement au plan d'émission, ou, si l'on veut, que les vibrations s'effectuent dans ce plan, qui est normal à la surface rayonnante.

M. Magnus a aussi expérimenté sur les liquides. Dans ce cas, la surface rayonnante était horizontale; le miroir, la pile et la cage de carton étaient alors placés sur un plan incliné de 35 degrés sur l'horizon et dirigés vers le centre de la surface liquide.

Les résultats de toutes ces expériences sont consignés dans le tableau suivant qui fait connaître la proportion de chaleur polarisée émise à 100 degrés par les diverses substances sous l'angle de 35 degrés :

Fer-blanc..............	27, 6	pour 100.
Cuivre.................	22, 4	»
Aluminium.............	28, 5	»
Mercure	32, 0	»

Verre transparent........	10, 4	pour 100.
Verre noir..............	12, 4	»
Huile de raves...........	5,64	»
Colophane fondue.......	7,26	»
Cire blanche............	7, 3	»
Glycérine..............	5,61	»
Paraffine...............	5, 0	»

Les corps solides cités dans ce tableau étaient polis. Si, comme il n'est pas permis d'en douter, la polarisation est due à ce que les rayons de chaleur proviennent de la profondeur et sont réfractés à la surface, il en résulte que dans le cas d'une surface rugueuse la réfraction se fait dans toutes les directions, et la polarisation doit disparaître. M. Magnus a constaté, en effet, que la chaleur émise est deux fois moins polarisée par le verre dépoli que par le verre poli, et que celle qui est émise par une surface couverte de drap noir ne l'est plus du tout.

2. Sur la diathermansie de la sylvine ou chlorure de potassium; par M. Magnus (1).

Le sel gemme est le plus diathermane de tous les corps, et il l'est également sous toutes les épaisseurs et pour toutes les sources de chaleur. Le chlorure de potassium, qui lui est si semblable par sa composition, lui ressemble également par ses propriétés diathermanes. C'est ce que M. Magnus vient de démontrer par des expériences faites sur des plaques de chlorure de potassium de Stassfurt, minéral auquel on a donné le nom de *sylvine*.

Il a comparé entre elles deux plaques de sylvine et de sel gemme de Stassfurt ayant toutes deux 26 millimètres d'épaisseur. La sylvine un peu rouge transmettait 76 pour 100 de chaleur provenant de l'eau bouillante et 72 pour 100 de la chaleur d'une lampe Locatelli, mais dans ce dernier cas, elle était peut-être altérée par deux jours d'exposition à l'air. Le sel gemme parfaitement incolore transmettait 72 pour 100 de la chaleur à 100 degrés et 79 pour 100 des rayons de la lampe Locatelli. C'est donc à peu près la même chose.

---

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXIV, p. 302-304. — *Archives de Genève*, t. XXXIII, p. 147.

M. Magnus a observé un sel gemme qui transmettait 92,5 pour 100 de toute chaleur sous une épaisseur de 26 millimètres, absolument comme celui de Melloni sous l'épaisseur de $2^m,7$; mais ces échantillons sont rares. Melloni en cite un autre qu'il appelle *louche* et qui ne laissait passer que 62 pour 100 de la chaleur incidente. La sylvine et le sel gemme de Stassfurt se placent entre ces deux variétés.

3. **Sur des sources d'erreur dans la détermination de l'absorption de la chaleur par les liquides; par M. W. Fletcher Barrett** (¹).

M. Barrett a étudié certains cas singuliers dans lesquels les liquides paraissent plus diathermanes que l'air. Ces liquides étaient renfermés dans des cuves plus ou moins épaisses, formées par des plaques de sel gemme ou de verre. La chaleur émanée d'un fil de platine rougi par un courant traversait ces cuves et était ensuite reçue sur une pile thermo-électrique munie de ses réflecteurs. Pour obtenir une plus grande sensibilité, on employait le système de compensation imaginé par Tyndall, c'est-à-dire qu'on ramenait l'aiguille au zéro en plaçant de l'autre côté de la pile un cube d'eau chaude dont le rayonnement était modéré par un écran.

1re *Expérience*. — La cuve était formée par deux plaques de sel gemme séparées par une lame annulaire de mica de $\frac{1}{2}$ millimètre d'épaisseur. On l'essayait successivement vide, puis pleine de divers liquides, et on trouvait :

Substance diathermane.	Chaleur transmise.
Air	100,0
Bichlorure de carbone	112,4
Sulfure de carbone	109,0
Chloroforme	104,5
Benzole	80,0
Éther sulfurique	70,0

Ainsi, sous cette faible épaisseur de $\frac{1}{2}$ millimètre, les liquides très-diathermanes, comme les trois premiers, paraissent encore plus diathermanes que l'air.

(¹) *Philosophical Magazine*, t. XXXVI, p. 206-217.

2ᵉ *Expérience.* — Influence de l'épaisseur. Cuve de sel gemme. Expérience sur le bichlorure de carbone, le plus diathermane des liquides :

Épaisseur du liquide.	Chaleur transmise.
$0^{mm},5$	112,4
0,75	107,0
1, 0	105,3
2, 8	100,8
3, 5	100,0
6, 8	94,0

On voit ici que la diathermanéité anormale constatée dans la première expérience ne s'observe que quand l'épaisseur est suffisamment petite. Pour de grandes épaisseurs, l'absorption prédomine.

3ᵉ *Expérience.* — Quand les plaques de sel gemme étaient remplacées par des plaques de verre minces ou épaisses, quelle que fût l'épaisseur de la cuve, le bichlorure et le sulfure de carbone donnaient toujours une augmentation dans la transmission. Voici, par exemple, les résultats obtenus avec une cuve de $2^{mm},5$ d'épaisseur, la chaleur transmise par l'air étant 100 :

Nature des parois.	Chaleur transmise par le Bichlorure de carbone.	Chaleur transmise par le Bisulfure de carbone.
Verre mince	104,0	103,5
Verre épais	111,2	109,5
Sel gemme	101,5	97,5

On obtient des résultats analogues en rendant les liquides opaques avec de l'iode.

L'augmentation singulière que M. Barrett a observée dans la transmission tient, suivant lui, à deux causes. La première est la diminution dans la réflexion intérieure lorsque la cuve est pleine de liquide. La seconde est la concentration que produit le liquide sur le faisceau de chaleur divergent, d'où il résulte que la pile reçoit plus de chaleur lorsque la cuve est pleine : cet effet disparaîtrait par l'emploi d'un faisceau parallèle.

4. Sur la conductibilité de quelques liquides; par M. A. Paalzow (¹).

Dans ces expériences qui ne sont qu'ébauchées, l'auteur a employé la méthode de Despretz, et l'a appliquée à six liquides qui sont, dans l'ordre de conductibilité : le mercure, l'eau, la dissolution concentrée de sulfate de cuivre, l'acide sulfurique de densité 1,25, et les dissolutions concentrées de sulfate de zinc et de sel marin. Il fait remarquer que cet ordre est différent de celui des conductibilités électriques.

II. — Électricité.

5. L'intensité du courant de la machine électrique ne dépend pas de la résistance; par M. J.-C. Poggendorff (²).

Nous avons rendu compte dans notre précédente *Revue* des expériences de M. Poggendorff sur les tubes de Holtz. On se rappelle que lorsque le courant est obligé de se bifurquer entre deux tubes semblables, parallèles et disposés en sens contraire, il ne traverse jamais que le tube positif. Quand on emploie le courant continu de la machine de Holtz, ce résultat est constant et ne peut être modifié par l'introduction des plus fortes résistances dans le circuit du tube positif. Il semble donc que l'intensité des courants de ce genre ne dépend pas de la résistance.

Gauss était arrivé à la même conclusion il y a plus de trente ans (³). En essayant l'action du courant d'une machine électrique ordinaire sur un galvanomètre, comme l'avait fait Colladon, il avait trouvé que la déviation du barreau aimanté ne variait pas quand on introduisait une résistance dans le circuit, et il en avait conclu que l'action électromagnétique du courant de la machine électrique était indépendante de la résistance, propriété qui différencie essentiellement ce courant de tous les autres.

L'intensité n'est pas autre chose que la quantité d'électricité qui traverse chaque section du conducteur dans l'unité de temps. Elle varie avec la résistance dans les courants galvaniques, parce

(¹) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXIV, p. 618-621.

(²) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXIV, p. 596-605. — *Monatsbericht* de juillet.

(³) *Observations magnétiques de* 1837, p. 13.

que l'action chimique dans la pile dépend elle-même de cette résistance. Mais quand la source est une machine électrique, la quantité d'électricité qu'elle fournit ne dépend que du jeu de la machine, et *tout* passe sous forme d'étincelle dans le conducteur, qu'il soit long ou court.

Quoique cette expérience de Gauss soit d'accord avec celles de Faraday, de Weber et de Riess sur les décharges des batteries, elle méritait d'être vérifiée directement. M. Poggendorff a donc fait passer le courant d'une machine de Holtz dans un galvanomètre de 300 tours parfaitement isolés, dont les aiguilles avaient à peu près 3 pouces de long et 1 ligne de diamètre, et formaient un système demi-astatique. Ce galvanomètre lui donna une déviation de 10 degrés, qu'il fût relié à la machine par un fil court ou par une corde mouillée de 15 pieds de long.

Une nouvelle machine de Holtz à 20 fenêtres, et qui donnait beaucoup plus d'électricité que la précédente, produisit dans le galvanomètre une déviation de 45 degrés également indépendante de la résistance.

On arrive au même résultat en mesurant la quantité d'électricité fournie par les machines électriques de toute espèce, au moyen de la bouteille de Lane.

Enfin c'est encore ce que montrent les expériences thermométriques faites sur l'étincelle de la machine de Holtz par le procédé précédemment décrit (*voir* la *Revue* d'avril).

Concluons donc que, dans les machines électriques, le développement de l'électricité est indépendant de la résistance, comme l'avaient déjà dit Ampère et Gauss; il en est de même du courant qu'elles produisent.

6. Sur un cas peu connu de la conductibilité électrique du verre; par M. J.-C. Poggendorff [1].

On sait depuis longtemps que le verre n'est pas toujours un isolant parfait. Muschenbrœck, en 1746, repoussait déjà certains verres de la construction des bouteilles de Leyde. En 1776, Cavendish reconnaissait que le verre chauffé perdait sa propriété isolante. Buff et Beetz ont montré que cette propriété dépendait

---

[1] *Annales de Poggendorff*, t. CXXXIV, p. 304-310.

de la composition du verre et de sa température. M. Poggendorff signale un autre cas peu connu dans lequel le verre est conducteur, c'est lorsqu'il est *très-mince*.

On a des tubes de Geissler formés de deux ballons renfermés l'un dans l'autre. L'un des fils polaires communique avec le gaz du ballon extérieur et l'autre avec celui du ballon intérieur. Si l'on fait passer dans ces tubes le courant de la bobine d'induction, le fil du ballon intérieur est toujours entouré de l'auréole bleue qui caractérise l'électrode négative, et, de là, M. Poggendorff conclut que le courant se réfléchit contre la paroi du ballon intérieur sans la traverser. Mais si l'on emploie le courant de la machine de Holtz, ce même fil n'est bleu que lorsqu'il est négatif. De là M. Poggendorff conclut, d'abord que les deux courants ne sont pas de la même nature, et ensuite qu'une lame mince de verre se laisse traverser par le courant de la machine. Les corps isolants sont traversés par l'électricité quand ils sont minces, comme les corps opaques sont traversés par la lumière dans le même cas.

7. Sur la production artificielle des fulgurites; par M. W. Rollmann (¹).

Lorsque, il y a près de quarante ans, le Dr Fiedler communiqua à notre Académie des Sciences ses recherches sur les *fulgurites*, une Commission composée de Hachette, Savart et Beudant, essaya de reproduire ces effets de la foudre avec la batterie et les machines électriques de Charles, qui font partie des collections du Conservatoire des Arts et Métiers. En faisant passer la décharge à travers du verre pilé, ils obtinrent une reproduction en petit des fulgurites. Un de leurs tubes de verre fondu ou agglutiné avait 25 millimètres de long avec un diamètre intérieur de $\frac{1}{2}$ millimètre. En mêlant du sel marin avec le sable, on augmentait sa fusibilité et on obtenait des tubes de 30 millimètres de long sur 2 millimètres de diamètre intérieur. Le feldspath et le quartz pulvérisé ne donnèrent rien.

Voilà tout ce qu'on a pu faire avec les batteries les plus puissantes. Mais il est clair qu'en remplaçant le verre pilé par une

(¹) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXIV, p. 605-615.

matière beaucoup plus fusible, on obtiendrait des fulgurites avec moins d'efforts, et en effet M. Rollmann les produit avec une seule bouteille de Leyde de 1 pied carré de surface armée. De tous les corps qu'il a essayés, celui qui lui a donné les meilleurs résultats est le soufre.

Il faisait passer la décharge de la bouteille de Leyde dans de la fleur de soufre renfermée dans un tube de verre, ou, mieux encore, tassée dans un verre à boire ordinaire (85 sur 55 millimètres) dont le fond est traversé par une tige de métal. Un disque de verre posé sur la poudre porte à son centre une seconde tige terminée par un bouton. C'est entre les deux conducteurs métalliques qu'on fait partir la décharge, puis on renverse le vase sur une feuille de papier, on fait tomber doucement la poudre, et on en retire un tube fondu très-fragile, mais qui a quelquefois 60 millimètres de longueur et 2 millimètres de diamètre intérieur.

Nous avons dit qu'une bouteille de 1 pied carré d'armure était suffisante. Les décharges seules de la machine de Holtz peuvent produire le même effet. L'auteur employait souvent aussi une batterie de quatre bouteilles groupées deux par deux, Il a essayé diverses poudres, mais aucune ne réussit aussi bien que le soufre.

Les petits tubes qu'il a obtenus ont tout l'aspect des fulgurites, ils sont souvent rameux : quand une première décharge a fait son trou, la suivante ne passe pas toujours par le même chemin, mais fait souvent un second trou à côté du premier.

Si le disque de verre ne touche pas le soufre, s'il est à 1 centimètre au-dessus, la décharge produit, au-dessus de la fulgurite, une sorte d'entonnoir sans trace de fusion. De semblables entonnoirs ont souvent été observés dans les coups de foudre.

L'étincelle rouge que l'on obtient en intercalant une corde humide dans le circuit de la décharge, produit non plus un tube, mais une tige pleine fondue. On a vu aussi des fulgurites qui n'étaient pas creuses, telles sont notamment celles des sables de Bahia.

8. **Sur l'expérience connue sous le nom de Poisson de Francklin.**

Quand l'électricité se dégage d'une pointe, les molécules d'air électrisées sont repoussées, et de la pointe sort un *vent électrique*, que l'on constate de plusieurs manières. Si la pointe est mobile,

elle est à son tour repoussée par les molécules d'air : telle est l'origine du mouvement dans l'appareil si connu sous le nom de *tourniquet électrique;* et la preuve qu'il en est bien réellement ainsi, c'est que, si l'on empêche le mouvement de l'air en mettant l'appareil sous une cloche, on le voit rester immobile.

Le tourniquet électrique est dû à Hamilton, qui l'a fait connaître en 1760. Il a bientôt fait oublier une expérience plus ancienne due à Francklin (1). Cette expérience, qui reprend de la vogue depuis quelques années sous le nom de *Poisson de Francklin*, ou sous le nom plus fantastique de *Tombeau de Mahomet*, se fait en approchant, soit du bouton d'une bouteille de Leyde, soit du conducteur d'une machine électrique, une feuille d'or qui a la forme d'un cerf-volant. C'est un quadrilatère formé de deux triangles isocèles accolés par leur base; l'angle au sommet est obtus dans la partie tournée vers la source et très-aigu dans la partie opposée. Cette feuille se précipite d'abord sur le conducteur, puis s'en éloigne, et reste suspendue dans l'air à une certaine distance, la pointe aiguë frétillant comme la queue d'un poisson. Quand on lui présente une pointe latéralement, le poisson tourne sur son axe avec rapidité.

M. Riess explique ce phénomène par le vent électrique qui, s'échappant des deux pointes, produit deux répulsions opposées qui se font équilibre (2). Il appuie cette explication sur des expériences qu'il croit nouvelles, mais qui en réalité sont fort anciennes, car j'ai trouvé, pour les répéter, au fond d'une armoire du Collége de France, des appareils qui certainement y étaient oubliés depuis longtemps.

Ces appareils étaient simplement deux tiges de moelle de sureau, à surface métallisée, suspendues horizontalement à deux fils de soie. La première était arrondie aux deux bouts, et la seconde était arrondie à l'un des bouts et taillée en pointe à l'autre extrémité. En les présentant à un conducteur de manière que leur axe fût normal à la surface électrisée, on observait les trois phénomènes suivants :

La tige à bouts ronds était attirée, puis repoussée ;

---

(1) Francklin, *Experiment and observations*, 5e série, p. 70.

(2) Riess, *Abhandlungen* (1867).

La tige pointue présentée par le bout rond était attirée et non repoussée : le vent électrique de la pointe la maintenait contre le conducteur;

La même tige présentée par le bout pointu était repoussée et non attirée : le vent électrique l'éloignait du conducteur.

On voit immédiatement l'application de ces expériences élémentaires au poisson de Francklin.

Le cahier de septembre du *Philosophical Magazine* contient une autre explication de l'expérience du *Tombeau de Mahomet*, par M. G. Johnstone Stoney [1]. L'auteur s'est proposé de rechercher l'origine de la force verticale qui soutient la feuille, force qui, dans l'explication de M. Riess, provient sans nul doute de ce que les deux vents électriques ne sont pas nécessairement horizontaux. L'auteur y arrive, en considérant la forme des *surfaces équipotentielles*, auxquelles les *lignes de force* sont normales. Si la source électrique est la tige verticale d'une bouteille de Leyde, terminée par un bouton, les lignes d'égal potentiel forment autour de la boule une série de coiffes qui vont en s'élargissant vers le bas comme des cloches. Les lignes de force, normales aux précédentes, sont donc des courbes dont la concavité est tournée vers le haut. Les deux pointes de la feuille d'or horizontale sont sur deux surfaces équipotentielles différentes, et, par conséquent, les forces électriques normales à ces deux surfaces ne sont pas horizontales, et peuvent avoir une résultante verticale dirigée de bas en haut et égale au poids de la feuille.

Cette explication est sans doute bien compliquée pour un phénomène aussi simple : mais elle nous offre un exemple de la facilité avec laquelle on fait usage à l'étranger de la théorie du potentiel encore peu connue dans notre pays.

III. — Galvanisme.

9. Sur les nouvelles machines d'induction de Siemens, de Wilde et de Ladd.

Les *Annales* du mois d'octobre dernier contiennent sur ce sujet un article qui, dans ma pensée, devait faire partie de cette *Revue*, quoiqu'il fût publié à part. (*Voir* page 169 de ce volume.)

---

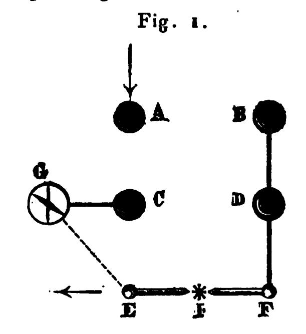
(1) *Philosophical Magazine*, t. XXXVI, p. 188-192.

10. Sur la nouvelle force électromotrice découverte dans l'arc voltaïque; par M. E. Edlund ([1]).

Quand on a produit un arc voltaïque entre deux pointes de charbon, l'arc s'éteint dès qu'on supprime le courant; mais il se rallume spontanément si l'on rétablit le courant peu de temps après. Ce phénomène, qui n'a pas lieu avec des pointes en argent, prouve que l'arc est formé par des particules de charbon arrachées et transportées d'un pôle à l'autre. Dans deux Mémoires analysés dans les *Revues* précédentes, M. Edlund a prouvé que le travail mécanique exercé par le courant pour désagréger les pôles donne naissance à une force électromotrice inverse, qu'il a mesurée pendant le passage du courant principal. Aujourd'hui il se propose de la mesurer de nouveau, mais directement, lorsqu'elle agit seule pendant l'extinction de l'arc.

L'organe essentiel de ses expériences était un commutateur (*fig.* 1) formé par quatre godets A, B, C, D, creusés dans une plan-

Fig. 1.



che, remplis de mercure et entre lesquels se trouve une bascule à double fourche qui permet de faire communiquer à volonté A et B ou C et D. Les charbons sont fixés en E et F, et l'arc se produit en I. Les pôles de la pile sont attachés en A et E. Un magnétomètre G communique avec C d'une manière permanente, et son fil est attaché par l'autre bout, soit en A, soit en E.

1° Supposons-le d'abord en E, comme l'indique la figure. Si le circuit est fermé en AB et si la pile est forte, on voit en I un

([1]) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXIV, p. 250-265. — Extrait des *Mémoires de Stockholm*. — *Archives de Genève*, t. XXXII, p. 288.

arc voltaïque. Quand il est bien établi, si, au moyen de la bascule, on coupe le courant en AB pour le fermer en CD, l'arc s'éteint, mais le magnétomètre indique une déviation de 18,7 divisions dans le sens d'un courant qui irait de E en F, ou en sens contraire du courant primitif. Avec des pointes en argent, rien. Le mouvement de bascule durait un quatre-vingtième de seconde. Le courant fourni par 50 éléments de Bunsen était affaibli par son passage à travers une couche de 5 pouces de sufate de cuivre.

2° Attachons maintenant le second pôle du magnétomètre en A, de manière à réunir AG après avoir supprimé GE. Quand A et B communiquent, on produit l'arc en I. Si alors on bascule pour couper AB et réunir CD, l'arc s'éteint et ne se rallume pas, grâce à l'intervention du rhéostat à sulfate de cuivre. Mais alors le magnétomètre indique un courant qui subsiste aussi longtemps que dure le transport dans l'arc éteint. Ce courant, qui est de même sens que le courant primitif, et dont la force électromotrice est celle de la pile diminuée de celle de l'arc, produit une déviation de 27,7 divisions.

En désignant par E la force électromotrice d'un élément de la pile, par x celle de l'arc, et par R, R' les résistances des circuits sur lesquels se trouvait le magnétomètre dans les deux cas, on voit que les deux courants observés sont :

Le premier $\frac{x}{R}$, mesuré par une déviation de 18,7,

Le deuxième $\frac{50E - x}{R'}$, » 27,9;

d'où

$$\frac{x}{50E - x} = \frac{18,7}{27,9}\frac{R}{R'}.$$

On aura donc le rapport de x à E quand on connaîtra celui de R à R'. Ce rapport des résistances se détermine par les procédés connus, et on en conclut $x = 12,6$.

Ainsi, après son extinction, l'arc voltaïque est le siége d'une force électromotrice égale à celle d'environ 13 éléments Bunsen. Il est clair que cela n'est qu'une moyenne, puisque, d'après les premiers Mémoires de M. Edlund, cette force était de 21 éléments pendant l'existence de l'arc. Mais, et c'est là le principal résultat

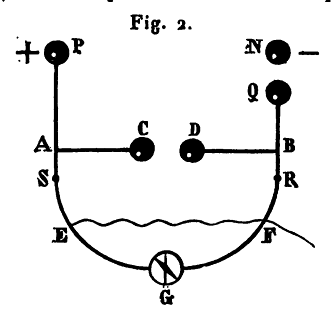
de ce nouveau travail, quelle que soit la véritable valeur de cette force électromotrice, les nouvelles expériences que nous venons de rapporter ne laissent aucun doute sur son existence.

11. Démonstration expérimentale de la force électromotrice de l'étincelle électrique ; par M. E. Edlund (1).

Nous venons de voir que l'arc voltaïque est le siége d'une force électromotrice qui a pour origine le travail mécanique correspondant à l'arrachement des particules du charbon transportées d'un pôle à l'autre. Mais si l'étincelle électrique est aussi formée, comme tout porte à le croire, par des molécules arrachées aux conducteurs entre lesquels elle part, elle doit être aussi accompagnée d'une force électromotrice, et c'est ce que M. Edlund démontre de la manière suivante.

P et N (*fig.* 2) sont les pôles ou les boules qui terminent les

Fig. 2.



peignes d'une machine de Holtz. On les réunit par un circuit isolé PGQ, renfermant un galvanomètre G à fil isolé par de la gutta-percha, communiquant directement au pôle positif P, et se terminant par une boule Q placée à peu de distance du pôle négatif N. Sur ce circuit on établit une dérivation en A et B de manière à obtenir une seconde étincelle entre les deux boules C et D. Un rhéostat placé en R permet d'augmenter la résistance de manière à forcer le courant de passer entre ces boules. Pour empêcher la charge du galvanomètre qui produirait sur l'aiguille une déviation purement électroscopique, on établissait une dérivation continue

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXIV, p. 337-356.— *Mémoires de Stockholm*, mai 1868.

par un fil de maillechort EF qui pouvait être allongé ou raccourci à volonté, et qui communiquait en F avec le sol. Le courant se partageait entre ce fil et le galvanomètre sans donner de charge permanente à cet instrument.

La machine de Holtz était toujours armée de ses deux bouteilles de Leyde, sans quoi l'expérience ne donnait jamais d'étincelle en CD.

Les boules C et D étant écartées, le flux d'étincelles qui passaient en NQ produisait dans le galvanomètre une déviation à peu près constante, que l'on notait. On rapprochait ensuite les boules C et D de manière à produire une étincelle, et l'on voyait la déviation du galvanomètre rester de même sens et devenir quinze ou vingt fois plus forte.

Si l'étincelle avait agi simplement comme conducteur, la dérivation en AB aurait diminué le courant en G. Puisqu'au contraire il a augmenté, il en faut conclure qu'il y a eu par suite de l'étincelle une force électromotrice produisant un courant allant de D en C.

Une seconde expérience confirme cette manière de voir. Enlevons l'appareil à étincelles pour le mettre en S, et réunissons CD par le rhéostat enlevé de R, l'étincelle en S doit produire un courant en sens contraire du courant primitif, et c'est en effet ce que l'on obtient.

M. Edlund a mesuré la force électromotrice de l'étincelle de la manière suivante. Il a intercalé une pile entre (B et R). Quand l'étincelle part en CD, le courant de cette pile passe dans le galvanomètre; quand l'étincelle disparaît, le circuit est ouvert et le courant est arrêté. Les deux courants, celui de la pile et celui de l'étincelle, duraient le même temps et traversaient le même circuit : ils avaient donc des forces électromotrices proportionnelles à leurs intensités. Nous désignerons ces intensités par x pour le courant de l'étincelle, et par y pour celui de la pile. Ce dernier pouvait être changé de sens par un commutateur, de sorte qu'on observait tantôt la somme et tantôt la différence. La déviation du galvanomètre en divisions de l'échelle était :

pour $x+y$, de 94,0,
pour $x-y$, de . . . . 65,5.

On en conclut que $\frac{x}{y} = 5,82$; et comme la pile était de 10 éléments, on voit que la force électromotrice de l'étincelle est égale à celle de 58 éléments de Bunsen. On a trouvé ainsi, pour des boules de 17 millimètres de diamètre :

Nature des boules.	Longueur de l'étincelle.	Force électromotrice.	
	mm		
Fer.............	3,0	58,2 à	53,6
»	0,5	33,5	32,2
Etain...........	3,0	51,5	47,8
»	0,5	29,3	21,7
Laiton.........	3,0	58,1	54,4
»	0,5	33,6	25,2

La force électromotrice ne dépend pas de la distance des deux boules N et Q.

L'arc voltaïque a une force électromotrice bien moindre que l'étincelle : entre des pôles en laiton, par exemple, on a trouvé pour l'arc une force de 10 ½ éléments (*voir* la dernière *Revue*), tandis qu'ici l'on trouve pour l'étincelle un nombre cinq fois plus grand. Cette différence ne doit pas nous étonner, car l'arc est continu, tandis que l'étincelle ne dure que très-peu de temps. Pour comparer le travail mécanique dans les deux cas, il faudrait tenir compte du temps, et on serait ainsi amené à centupler peut-être le travail de l'arc voltaïque, sans compter qu'il produit un développement de chaleur qu'on ne trouve pas dans l'étincelle.

12. **Sur les courants induits d'ordre supérieur; par M. H. Buff** (¹).

Dans ce Mémoire assez confus et qui ne me paraît pas renfermer de résultats bien nouveaux, M. Buff a étudié les courants de second ordre à l'aide d'expériences semblables à celles de M. Henry, qui les a découverts.

Le courant inducteur passe dans une spirale plate I voisine d'une seconde spirale A qui peut recevoir l'induction. Celle-ci communique avec une troisième A′ qui en est éloignée et qui agit sur une quatrième spirale B destinée à recevoir l'induction de se-

(¹) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXIV, p. 481-499.

cond ordre. B communique avec un galvanomètre ou un voltamètre. I et A sont en relation avec un appareil à roues dentées (disjoncteur ou analyseur), qui a pour but de ne laisser passer dans A que des courants induits d'un sens déterminé, soit direct, soit inverse.

Quand le courant inducteur i commence en I, on obtient en A un courant de premier ordre, inverse, $-a$, et dans B deux courants de second ordre $+b$ et $-b$. Quand l'inducteur finit, l'induction du premier ordre produit le courant $+a$, et celle du deuxième ordre les deux courants $+b'$ et $-b'$. De ces quatre courants de deuxième ordre un seul décompose l'eau, et c'est $-b'$: les autres ne font que polariser les électrodes du voltamètre.

En remplaçant les quatre spirales par des bobines à noyaux en fer, la décomposition de l'eau fut obtenue avec le courant $+b$, et plus énergiquement encore avec le courant $-b'$. Les autres, $-b$ et $+b'$, ne font que polariser les électrodes.

En augmentant la résistance du circuit de deuxième ordre, on affaiblit la prédominance de $+b$ et $-b'$, et même on peut rendre $-b$ et $+b'$ prépondérants.

Les courants induits du deuxième ordre peuvent donner des étincelles ou des commotions.

13. **Sur un voltastat ou régulateur automatique des courants; par le professeur Guthrie** (1).

Ce régulateur est tout différent de celui de Kohlrausch, que nous avons décrit dans notre première *Revue* (2).

Une éprouvette à pied contient de l'eau acidulée et du mercure. Elle est fermée par un bouchon traversé en son centre par un long tube divisé plongé dans le mercure, et latéralement d'abord par les électrodes d'une pile, puis par un tube terminé par une très-petite ouverture; ce tube est pourvu d'un renflement rempli de morceaux de toile destinés à arrêter les gouttes liquides. Dès que le courant passe dans l'eau, les gaz, ne pouvant se dégager assez vite par l'ouverture capillaire, pressent l'eau et

---

(1) *Philosophical Magazine*, t. XXXV, p. 334. — *Archives de Genève*, t. XXXII, p. 314.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XIII, p. 452.

font monter le mercure dans le tube central, la pression du gaz confiné augmente, les électrodes sortent de l'eau, et il y a équilibre quand le trou capillaire peut débiter autant de gaz que la pile en produit. Si la pile devient plus active, le niveau de l'eau baisse, les électrodes se découvrent et le courant diminue. Un accroissement dans l'intensité du courant produit donc des effets de nature à diminuer l'intensité de ce même courant; l'appareil est ainsi un régulateur comparable à celui des machines à vapeur.

14. Sur un fait spécial de l'électromagnétisme qui confirme l'hypothèse de Weber ; par M. E. Villari.

L'auteur désire que je revienne sur son Mémoire, dont je n'ai pas donné une analyse suffisante dans la *Revue* précédente.

« Pour expliquer les phénomènés magnétiques, on a recours à deux hypothèses. La première repose sur l'existence des deux fluides. La seconde, proposée par Ampère et modifiée par de la Rive et Weber, fait dépendre les phénomènes magnétiques des mouvements et de l'orientation des particules du fer et de l'acier. La seconde hypothèse est la plus généralement adoptée; elle est appuyée par mes expériences, qui ne s'expliquent que dans cette hypothèse seulement; car il est évident que si les phénomènes magnétiques sont dus à des mouvements moléculaires, ils doivent être modifiés par l'état moléculaire du fer et de l'acier, et c'est en effet ce que j'ai observé.

» Une longue verge d'acier était introduite dans deux bobines concentriques. L'extérieure recevait l'induction produite par l'aimantation. Une boussole de Weber permettait de mesurer à volonté ou ce courant induit ou l'aimantation du noyau. Six grands éléments Bunsen ont d'abord aimanté la verge d'acier à saturation. Puis on a fait passer dans le même sens le courant d'un élément de Daniell; il en est résulté une augmentation de magnétisme correspondant à 50 divisions de la boussole. Le même courant passant en sens contraire produisait une diminution bien plus grande, et il a fallu le réduire aux trois quarts pour obtenir une variation égale et de sens contraire à la première.

» On a ensuite mesuré les courants induits correspondant à ces deux variations égales dans le magnétisme du barreau. Il a suffi

pour cela de réunir la bobine intérieure à la boussole, et on a alors constaté que la diminution du magnétisme produisait une induction à peu près deux fois plus forte qu'une augmentation égale (dans le rapport de 328 à 182). »

L'induction étant plus forte dans le premier cas que dans le second, quoique la variation du magnétisme ait été la même, l'auteur en conclut que le magnétisme diminue plus rapidement qu'il n'augmente. Il voit dans ce fait une confirmation de l'hypothèse de Weber; mais les raisons qu'il en donne ne me paraissent pas concluantes.

15. Sur la non-conductibilité du vide; par M. Masson.

On a vu dans la *Revue* précédente (n° 6) que M. Wüllner réclame en faveur des Allemands la découverte de la non-conductibilité du vide pour l'électricité. Les titres sur lesquels il appuie sa réclamation remontent au plus à 1857. Mais déjà, en 1851, un physicien francais, trop méconnu et dont le nom grandira, je l'espère, si la postérité est juste, M. Masson, avait parfaitement établi ce fait important. Dans sa cinquième étude sur la photométrie électrique, après avoir rappelé d'abord les expériences de Davy, qui ne sont pas concluantes, il décrit en détail celles qu'il a faites avec une bobine d'induction très-puissante, construite par M. Ruhmkorff. Cette bobine donnait naturellement des commotions insupportables, et cependant elle ne produisait aucun courant dans le vide barométrique, à tel point que, lorsqu'un tube vide était placé sur le trajet du courant, l'observateur pouvait placer sa langue dans le circuit sans éprouver la moindre sensation. Il avait donc le droit d'en conclure, comme il l'a fait, que l'*électricité ne produit pas de courant dans le vide absolu*, et un peu plus loin, que, *dans tous les cas possibles, la matière pondérable est nécessaire à la propagation des courants* ([1]).

Cette opinion, il est vrai, était admise depuis longtemps par plusieurs physiciens, en tête desquels il faut placer Faraday; mais M. Masson est le premier qui l'ait établie sur une base expérimentale certaine.

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXI, p. 315.

IV. — Acoustique.

16. Nouvelles déterminations de la vitesse du son dans les tuyaux; par M. Kundt.

M. Kundt a publié sur la vitesse du son trois Mémoires auxquels on paraît attacher en Allemagne une grande importance. La méthode qu'il a employée repose sur l'observation des figures acoustiques, qu'il est parvenu à produire dans une masse d'air vibrante (¹).

Si, après avoir introduit un peu de lycopode dans un tube de verre d'environ 4 pieds de long sur $\frac{3}{4}$ de pouce de diamètre, on agite le tube pour répandre la poussière uniformément contre les parois, et si alors on le fait vibrer *longitudinalement*, la poussière s'assemble en spirales suivant les lignes nodales de Savart. Mais si l'on ferme le tube par un bouchon à l'une de ses extrémités ou à toutes les deux, on obtient de nouvelles figures acoustiques formées par des amoncellements réguliers de la poudre dans le tube. Ces figures sont dues aux vibrations de l'air, car elles changent avec la nature du gaz, et dans le vide elles disparaissent. Ces vibrations du gaz elles-mêmes sont produites par le choc de la partie fermée du tube, qui s'allonge et se raccourcit périodiquement par suite des vibrations longitudinales; car l'amoncellement du lycopode n'a plus lieu si le tube est ouvert, ou s'il est fermé par des bouchons placés aux nœuds de vibration, et par conséquent immobiles.

Ceci a conduit l'auteur à un procédé d'observation qui permet de faire vibrer l'air sans faire vibrer son enveloppe. Le tube est fermé par un bouchon de caoutchouc que l'on peut enfoncer plus ou moins à l'aide d'une courte tige, afin de donner au tuyau la longueur convenable pour produire les amas de lycopode les plus finement marqués; il est fixé dans un étau par son milieu, et il reçoit dans la partie ouverte soit un second tube, soit une tige qui y pénètre plus ou moins profondément, et dont l'extrémité est tantôt libre, tantôt terminée par un bouchon de caoutchouc entrant à frottement doux dans le gros tube. Cette tige est fixée

---

(¹) *Annales de Poggendorff*, t. CXXVII, p. 497-523. — *Monatsbericht* de mai 1865. — *Archives de Genève*, t. XXVIII, p. 231.

dans un second étau en son milieu, et on la fait vibrer longitudinalement. On voit alors le lycopode se distribuer dans le gros tube en petits tas étroits et fort nettement définis. Ces tas correspondent aux nœuds de vibration. Il y en a un contre le fond du tube, et un autre contre l'extrémité de la tige vibrante, circonstance que l'auteur ne s'explique pas. Les tas de poussière sont équidistants. La distance de deux tas consécutifs est ce qu'on appelle une *concamération;* elle est égale à une longueur d'onde, suivant notre manière de compter en acoustique, et à une demi-longueur d'onde, si l'on appelle *vibration,* comme en optique, le mouvement complet de va-et-vient du corps vibrant. Soient λ cette distance et n le nombre de vibrations simples par seconde, la vitesse du son dans l'air sera donnée par la formule

$$v = n\lambda.$$

Mais l'air du tuyau vibre forcément à l'unisson de la verge, et comme celle-ci rend le son fondamental, puisqu'elle est fixée en son milieu, la longueur d'onde y est égale à sa propre longueur l; de sorte que si V est la vitesse du son dans la verge, on a

$$V = nl.$$

On en conclut que

$$\frac{V}{v} = \frac{l}{\lambda},$$

c'est-à-dire que le rapport des vitesses du son dans la verge et dans l'air est égal au rapport de la longueur de la verge à la distance de deux tas de poudre voisins dans le tuyau.

M. Kundt a appliqué cette méthode à la mesure de la vitesse du son dans le laiton, dans l'acier et dans le verre. Les mesures sont très-concordantes et conduisent à des vitesses qui sont sensiblement les mêmes que celles trouvées par Wertheim et les expérimentateurs les plus habiles.

Dans une seconde série d'expériences [1], M. Kundt a perfectionné ses moyens d'observation en remplaçant le lycopode par de la silice en poudre impalpable obtenue par la calcination de la silice gélatineuse; elle forme aux nœuds, non plus des tas,

---

[1] *Annales de Poggendorff,* t. CXXVIII, p. 337-355.

mais des membranes très-minces s'élevant du fond du tube et le fermant quelquefois presque entièrement.

Dans cette même série, M. Kundt a aussi étudié les vibrations des tuyaux sonores au moyen d'une flamme de gaz introduite dans leur intérieur, et qui se décompose pendant toute la durée du son en bandes alternativement claires et obscures.

Dans ses premières expériences, M. Kundt avait déjà fait vibrer longitudinalement des tubes à lycopode fermés remplis de différents gaz et mesuré les longueurs des concamérations, dont le rapport était le même que celui des vitesses du son, et il avait ainsi trouvé pour l'acide carbonique, le gaz d'éclairage et l'hydrogène comparés à l'air des vitesses d'accord avec celles qui avaient été antérieurement mesurées par Dulong. On peut avoir des tubes semblables tout préparés pour les cours de physique.

Son dernier Mémoire ([1]) est entièrement consacré à l'importante question de la vitesse du son dans l'air. Pour avoir une source de vibrations qui fût la même dans les deux cas que l'on voulait comparer, on mettait en communication des deux côtés une même verge vibrante, avec deux tuyaux renfermant des poudres de lycopode ou de silice. L'un était invariable, renfermait de l'air à la pression ordinaire, et donnait lieu à des tas de poussière toujours également espacés, ou à des concamérations de longueur constante. L'autre tube était changé à volonté; les tas de poussière y marquaient des concamérations différentes des précédentes, dont les longueurs étaient à celles du premier tube dans le rapport des vitesses du son dans les deux tuyaux. Quand la poussière était trop considérable, elle diminuait la vitesse du son, surtout dans les tubes de petit diamètre; il fallait donc en mettre très-peu pour ne pas influencer les résultats. Cette cause d'erreur éliminée, il y avait à rechercher comment la vitesse du son dans l'air variait avec l'intensité et la hauteur du son et avec le diamètre du tuyau.

1° La vitesse du son dans l'air ne dépend pas de son intensité;

2° Elle diminue avec le diamètre du tuyau toutes les fois que ce diamètre est moindre que la moitié de la concamération;

([1]) *Montatsbericht* du 19 décembre 1867. — *Philosophical Magazine*, t. XXXVI, p. 22. — *Journal de l'Institut* du 2 septembre 1868.

3° La diminution est d'autant plus rapide que le son est plus grave ou que l'onde est plus longue.

Ces deux dernières lois ressortent clairement du tableau suivant, dans lequel on a supposé que la vitesse du son dans le tuyau le plus gros était la vitesse à l'air libre ou 332^m,8. La longueur de la concamération dans ce tuyau est représentée par λ.

Diamètre du tube.	$\lambda = 90^{mm}$	$\lambda = 45^{mm}$	$\lambda = 30^{mm}$
55^{mm},0.....	V = 332,8	V = 332,8	V = 332,8
26,0.....	332,73	332,66	333,45
13,0.....	329,47	329,88	330,87
6,5.....	323,00	327,14	328,14
3,5.....	305,42	318,88	

La première loi est en contradiction avec les expériences de M. Regnault qui ont montré d'une manière certaine que les ondes sonores se propageaient d'autant plus vite qu'elles avaient plus d'intensité.

La deuxième loi confirme en partie les expériences de M. Regnault, qui avait déjà trouvé que la vitesse du son diminuait en même temps que le diamètre du tuyau. Les tuyaux sur lesquels M. Regnault a opéré avaient des diamètres compris entre 1^m,100 et 0^m,108. Dans chacun d'eux, le son se propageait d'autant moins vite qu'il était plus affaibli, et la vitesse-limite réduite à zéro était :

Dans le tuyau de	1^m,100	V_0 = 330,52
»	0,300	328,96
»	0,108	326,66

La première vitesse est la même qu'à l'air libre, mais la troisième est notablement plus petite, quoique le tuyau ait un diamètre deux fois plus grand que le plus gros des tuyaux employés par M. Kundt. Celui-ci a donc tort de croire que dans ce gros tuyau la vitesse du son était la vitesse normale. Mais cette hypothèse n'infirme pas la loi, et nous pouvons dire que la diminution de la vitesse du son avec le diamètre des tuyaux est un fait établi pour des diamètres compris entre 1100 millimètres et 3 millimètres et demi.

Enfin la troisième loi de Kundt est d'accord avec les expériences *de M.* Regnault qui ont montré que les notes graves se propageaient

plus vite que les notes aiguës, mais sans pouvoir assigner le rapport de leurs vitesses.

On trouve encore dans le Mémoire de M. Kundt la démonstration expérimentale de ces deux conséquences de la théorie du son, savoir : que la vitesse du son est indépendante de la pression, et qu'elle est proportionnelle à la racine carrée du binôme de dilatation. La vitesse observée à 100 degrés s'est trouvée d'accord avec la formule $V = V_0 \sqrt{1 + \alpha t}$.

Je ne puis terminer cette analyse sans comparer en quelques mots les expériences du physicien allemand avec celles de M. Regnault. Dans celles-ci, le phénomène est réduit à sa plus grande simplicité; c'est l'onde elle-même qui, en se propageant dans le tuyau, marque l'instant de son départ et l'instant de son arrivée. Dans celles-là, au contraire, le phénomène est des plus compliqués; il a une relation certaine, mais inconnue, avec la propagation de l'onde : la méthode employée est en somme la méthode ancienne des concamérations, le mode d'observation seul est nouveau. Or on sait depuis longtemps que cette méthode ne peut pas conduire à la détermination de la vitesse du son. Toutes les fois qu'on a voulu mesurer cette vitesse par le produit de la longueur de la concamération et du nombre des vibrations on a obtenu un résultat trop petit. On a admis, il est vrai, que ce produit était proportionnel à la vitesse du son, mais on l'a admis d'abord sans aucune bonne raison; et lorsque Wertheim a donné à cette hypothèse une base expérimentale, il a simplement prouvé que l'on pouvait obtenir ainsi le rapport des vitesses du son pour deux gaz vibrant dans le même tuyau, mais rien n'est établi pour le cas où les tuyaux sont différents. Malgré l'intérêt que présentent les expériences de M. Kundt, il faut donc ne pas oublier que la méthode des concamérations qu'il a employée ne peut fournir des résultats d'une certitude comparable à ceux que donne la méthode directe employée par M. Regnault.

17. Influence de la conductibilité des gaz pour la chaleur sur la vitesse du son; par M. E. Kirchhoff [1].

Le fait capital qui ressort des expériences récentes sur la vitesse du son dans les tuyaux sonores, c'est qu'elle est moindre dans les

---

[1] *Annales de Poggendorff*, t. CXXXIV, p. 177-194.

tuyaux étroits que dans les tuyaux plus larges. On peut attribuer cette diminution de vitesse à deux causes : au frottement de l'air contre les parois du tuyau, et à la chaleur communiquée par le gaz à ces parois.

M. Helmholtz a depuis longtemps ([1]) introduit la notion du frottement dans la théorie de la propagation du son dans les tuyaux, et il est arrivé ainsi à une formule qui montre que la vitesse diminue quand le tuyau devient plus étroit et quand le son devient plus grave. Ce résultat est en général d'accord avec l'expérience; mais quand on passe aux applications numériques, on trouve que la vitesse observée par M. Kundt dans les tubes étroits est bien plus petite encore que celle qu'on déduit de la formule d'Helmholtz. Il s'ensuit que le frottement n'est pas suffisant pour rendre compte de la diminution de la vitesse, et on est conduit à penser qu'il doit y avoir des échanges de chaleur entre le gaz et les parois du tuyau. Cette communication de chaleur doit, d'après la nouvelle théorie des gaz, dépendre du frottement; de sorte que les deux perturbations sont du même ordre.

M. Kirchhoff a calculé la vitesse du son en tenant compte du frottement et de la conductibilité. Ce Mémoire de mathématiques pures n'est pas susceptible d'analyse; il aboutit à une formule qui s'accorde avec plusieurs des résultats de M. de Kundt, mais qui s'en éloigne en ce qu'elle exige que la diminution de la vitesse soit en raison inverse du diamètre du tube, ce que l'expérience ne confirme pas. M. Kirchhoff pense que le désaccord entre la théorie et l'expérience provient de ce que les verges qui faisaient vibrer les tuyaux de M. Kundt ne donnaient pas des sons simples, mais des sons composés. Seulement je me permettrai de faire observer que dans les expériences de M. Regnault l'onde était aussi simple que possible, et que cependant les résultats n'en sont pas plus d'accord avec la nouvelle formule.

18. **Sur un manomètre à maxima et à minima pour mesurer les changements de pression dans les tuyaux sonores; par M. A. Kundt** ([2]).

Les flammes manométriques de Kœnig montrent que dans les

([1]) *Verhandlungen des natur-historisch-medizinischen Vereins zu Heidelberg* (1863), t. III, p. 16.

([2]) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXIV, p. 563-568.

tuyaux sonores la pression ne varie pas aux ventres, mais aux nœuds. Comment mesurer ces variations de pression ou tout au moins leurs limites extrêmes? Elles se succèdent si rapidement, que les manomètres à eau ordinaires n'ont pas le temps de leur obéir et restent complétement insensibles. M. Kundt leur a rendu la sensibilité par l'addition d'une soupape mobile d'un côté ou de l'autre. Si cette invention est bonne, nous ne tarderons pas à la voir mise en pratique par notre habile constructeur d'instruments d'acoustique.

19. **Sur les vibrations des verges composées et leur usage dans la mesure de la vitesse du son; par M. J. Stefan** (1).

Nos *Annales de l'École Normale* ont publié en 1867 un excellent Mémoire de M. Bourget sur les vibrations transversales des cordes composées de plusieurs parties. Ce Mémoire avait été présenté à l'Académie des Sciences le 20 août 1866.

Dans la séance du 26 mars 1868, M. J. Stefan a communiqué à l'Académie des Sciences de Vienne un Mémoire sur le même sujet (2). Contentons-nous de le citer.

Dans la Note que nous allons analyser, M. Stefan étudie spécialement les vibrations longitudinales des verges composées de plusieurs parties, et il se propose d'appliquer le résultat de ses calculs à la détermination de la vitesse du son dans les corps qu'on ne peut faire résonner par le frottement. C'est une extension de la méthode imaginée par Chladni et qu'il n'avait pu appliquer qu'aux verges simples.

On fixe une barre de petite dimension à l'extrémité d'une verge longue de bois ou de verre, que l'on met en vibration. Le système rend un son dont la hauteur fait connaître au moyen d'une formule compliquée la vitesse du son dans la petite barre, quand on la connaît pour la verge vibrante. On trouve ainsi les résultats suivants.

La vitesse du son dans la cire, à 20 degrés, est deux fois plus grande que dans l'air (730 mètres); elle diminue rapidement quand la température s'élève (d'environ 40 mètres par degré),

(1) *Philosophical Magazine*, t. XXXVI, p. 80. — *Archives de Genève*, t. XXXIII, p. 76.

(2) Voir le journal *l'Institut* du 23 septembre 1868.

de sorte qu'à 30 degrés elle est seulement égale à celle de l'air. A 20 degrés, la graisse propage le son à peu près avec la même vitesse que l'air (365 mètres); la vitesse diminue également de 40 mètres par degré quand la température s'élève.

Dans le caoutchouc, la vitesse du son a varié de 30 à 60 mètres, suivant que le caoutchouc est plus ou moins tendre.

Ces résultats rappellent ceux de M. Helmholtz sur la vitesse de propagation de l'irritabilité nerveuse (50 à 60 mètres), et suggèrent la pensée que la sensation nerveuse pourrait bien se propager par vibrations longitudinales qui auraient la même vitesse que le son.

20. **Sur une méthode simple pour montrer la combinaison des vibrations rectangulaires; par M. R. Ball** (¹).

Un fil d'acier du nº 16, de 12 à 18 pouces de long, est recuit en un point à 6 ou 8 pouces de l'extrémité et courbé. L'extrémité la plus longue est fixée dans un étau; un bouton d'argent est fixé sur le coude à la glu marine, et l'instrument est complet. En frappant le fil près de l'étau dans une direction oblique au plan des deux parties, il entre en vibration. Chacune des portions vibrant séparément, la lumière réfléchie par le bouton décrit la courbe du mouvement résultant.

Cette courbe change avec la longueur des deux parties du fil et avec leur inclinaison. Si elles sont égales et parallèles on a l'unisson; un angle de 30 degrés donne le rapport de tierce, celui de 45 degrés donne la quinte, et celui de 75 degrés donne la courbe en 8, caractéristique de l'octave.

L'appareil montre aussi très-bien les nœuds et les ventres, surtout si on le fait vibrer devant une feuille de papier blanc. Le coude est toujours un ventre. Le bras libre offre un nœud remarquable : pour l'unisson, ce nœud est près de l'extrémité libre, et il se rapproche du coude à mesure que les sons s'éloignent l'un de l'autre.

L'auteur décrit un autre appareil qu'il appelle *tonophante*, et qui est formé de deux lames soudées bout à bout dans des plans rectangulaires, la supérieure terminée par un bouton argenté.

(¹) *Philosophical Magazine*, t. XXXVI, p. 217-220.

Cet appareil me paraît n'être qu'une modification peu importante de celui que M. Melde a décrit et figuré dans les *Annales de Poggendorff* en 1862 ([1]).

V. — Optique.

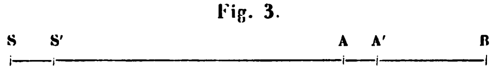
21. **Observations nouvelles sur le spectre des corps célestes pour essayer de reconnaître si ces corps s'approchent ou s'ils s'éloignent de la terre; par M. W. Huggins** ([2]).

C'est Doppler qui a fait observer le premier que le ton d'un son ou d'une couleur dépendait du mouvement relatif de la source vibrante et de l'observateur ([3]). La même question a été ensuite traitée par MM. Ballot, Klinkerfues, Sonnche, Fizeau et Secchi.

On n'a jamais pu déterminer quelle était sur la réfrangibilité des rayons lumineux l'influence du mouvement de la terre, parce que la vitesse de notre globe dans l'espace est trop petite par rapport à celle de la lumière, et que, par suite de l'aberration, il n'en peut résulter que des changements inappréciables. Ainsi s'explique l'insuccès des anciennes expériences d'Arago.

Mais il n'en est plus de même si l'on considère le déplacement des astres eux-mêmes, car rien n'autorise à croire *à priori* que quelques-uns parmi eux ne se meuvent pas avec une vitesse très-grande. M. Huggins se sert pour calculer le changement de réfrangibilité qui en résulte d'une formule de M. Maxwell qu'il se contente de citer. Essayons de nous en rendre compte par le raisonnement suivant :

Fig. 3.



Si la source lumineuse S (*fig.* 3) est immobile, deux points A et B seront en vibrations concordantes, lorsque leur distance $AB = \lambda = VT$, V étant la vitesse de la lumière et T la durée d'une vibration; et si en B la lumière est reçue sur un prisme, ce

([1]) *Annales de Poggendorff*, t. CXV, p. 117.

([2]) *Philosophical Magazine*, t. XXXVI, p. 240. — *Proceedings* du 14 mai.

([3]) On trouvera ce Mémoire important traduit dans le *Répertoire d'optique* de l'abbé Moigno, t. III, p. 1166.

prisme lui imprimera la déviation qui convient à la longueur d'onde λ.

Mais si la source se meut vers le prisme avec la vitesse v, elle parcourra $SS' = vT$ pendant la durée d'une vibration, c'est-à-dire pendant que la lumière parcourt $AB = VT$. Quand la première onde arrivera en B sur le prisme, la suivante ne sera plus en A mais en A', tel que $AA' = SS' = vT$. Les points qui seront en vibrations concordantes ne seront plus A et B mais A' et B, et la longueur d'onde apparente sera $\lambda' = A'B = (V - v)T$. La couleur, toujours caractérisée par la période T, aura donc dans le prisme une réfrangibilité correspondant à une longueur d'onde λ' plus petite que sa longueur d'onde naturelle λ; c'est-à-dire, par exemple, que le jaune se réfractera comme du vert. Il est clair qu'on aurait un résultat inverse si la source s'éloignait du prisme.

L'effet du rapprochement de la source est donc de diminuer la longueur d'onde de la lumière incidente ou d'augmenter sa réfrangibilité. L'éloignement de la source produirait au contraire une diminution dans la réfrangibilité. Si, par exemple, on observe avec un spectroscope deux sources lumineuses, l'une fixe et l'autre mobile, donnant toutes deux la raie du sodium, on verra dans les deux spectres superposés les raies de ce métal qui ne coïncideront pas. Si l'on compare le spectre de la lumière mobile avec celui de la lumière fixe, on verra la raie D du premier s'écarter de la raie D du second du côté du violet si le corps lumineux s'approche, et du côté du rouge s'il s'éloigne du prisme. L'écart servira à déterminer la vitesse de la source; car on aura d'après ce qui précède :

$$v = V \frac{\lambda - \lambda'}{\lambda}.$$

Reste à savoir si cet écart sera appréciable. M. Huggins employait un spectroscope à six prismes de flint lourd, qui lui permettait de mesurer une différence de réfrangibilité égale à celle des deux raies qui composent la raie D. Un changement de 0,046 millionième de millimètre sur la longueur d'onde eût été appréciable. Malgré cette très-grande sensibilité, ses recherches sur la plupart des étoiles et des nébuleuses ont été sans résultat.

Sirius seul a donné un écart mesurable de la raie F. Cet écart

indiquait une diminution de réfrangibilité correspondant à une augmentation de 0,109 sur la longueur d'onde de la raie F qui est de 486,5. Il en résulte que Sirius s'éloignait de la Terre avec une vitesse $v = \frac{0,109}{486,5} V$, et comme V = 185000 milles, on en conclut $v = 41,4$. La Terre en ce moment s'éloignait de Sirius avec une vitesse de 12 milles, ce qui donne pour la vitesse propre de l'étoile, 29 milles et $\frac{4}{10}$ par seconde ($47^{kil} \frac{1}{3}$). L'astronomie nous apprend que Sirius a en effet un mouvement très-rapide.

Je n'insiste pas sur les détails du Mémoire qui concernent l'astronomie : j'ai voulu signaler seulement le premier succès obtenu dans l'emploi d'une méthode basée sur les principes de la physique.

J'ajouterai seulement que ce Mémoire publié le 14 mai renferme déjà le récit de tentatives faites pour observer le pourtour du Soleil, en réduisant par la dispersion la lumière de l'atmosphère pour rendre visibles les raies brillantes des protubérances, qui ne peuvent pas être affaiblies de cette manière, méthode dont il a été tant parlé dans ces derniers temps. Mais ces tentatives faites par M. Huggins n'ont pas été couronnées de succès.

22. **Sur le pouvoir éclairant des flammes brûlant sous pression; par M. E. Frankland** (1).

On admet en général, d'après Davy, que la lumière des flammes est due à la présence de particules solides incandescentes. Mais on peut citer un grand nombre de flammes très-brillantes dont aucun élément ne peut être solide à la température de la combustion : telles sont, par exemple, celles du phosphore et de l'arsenic brûlant dans l'oxygène.

Dans un précédent Mémoire l'auteur avait établi que le pouvoir éclairant d'une flamme diminue en même temps que la pression (2). Aujourd'hui, il montre par des expériences décisives que ce pouvoir augmente avec la pression, de telle sorte que les

(1) *Philosophical Magazine*, t. XXXVI, p. 309-311. — *Archives de Genève*, t. XXXIII, p. 77. — *Voir* la Note de M. H. Sainte-Claire Deville aux *Comptes rendus* du 30 novembre 1868.

(2) *Philosophical Transactions*, année 1861.

flammes les plus pâles peuvent devenir très-brillantes sous des pressions suffisantes. Il a fait brûler des jets d'hydrogène et d'oxyde de carbone sous des pressions croissantes depuis une jusqu'à 20 atmosphères, dans un vase de fer muni d'une glace épaisse qui permettait l'examen spectroscopique de la lumière.

Sous la pression ordinaire la flamme d'hydrogène est très-pâle. A 2 atmosphères, la lumière augmente visiblement; à 10 atmosphères, elle éclaire comme une bougie et donne un spectre continu. La flamme d'oxyde de carbone fournit les mêmes résultats.

S'il est vrai que les gaz denses émettent plus de lumière que les gaz raréfiés, l'étincelle électrique doit être plus brillante dans les premiers que dans les seconds, et c'est ce que l'expérience confirme parfaitement, soit qu'on compare des gaz de densités différentes, soit qu'on opère sur un même gaz sous différentes pressions.

23. Recherches sur les équivalents de réfraction; par M. J.-H. Gladstone [1].

Nous avons déjà publié deux Notes sur ce sujet dans les deux précédentes *Revues* [2]. On se rappelle que nous avons appelé *pouvoir réfringent* d'un corps son indice, moins un, divisé par la densité, ou $\frac{\mu - 1}{d}$. En multipliant cette fraction par l'équivalent P de la substance, on a ce que nous avons appelé le *pouvoir réfringent spécifique*, et ce que M. Gladstone désigne sous le nom d'*équivalent de réfraction*, $R = P\frac{\mu - 1}{d}$.

La plus grande généralisation à laquelle on est arrivé est que *l'équivalent de réfraction d'un corps composé est la somme des équivalents de réfraction des corps constituants*. Cette loi a été suffisamment démontrée dans un grand nombre de cas : le Mémoire actuel a pour but d'examiner si on peut l'étendre aux métaux.

Comme les métaux sont opaques, il a fallu déduire leurs équi-

---

(1) *Philosophical Magazine*, t. XXXVI, p. 311-316.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XIII, p. 457, et t. XIV, p. 498.

valents de réfraction de ceux de leurs sels, et on y est parvenu par la méthode suivante. Un équivalent de sel étant dissous dans n équivalents d'eau, on a déterminé l'équivalent de réfraction de la dissolution pour la raie A, et en en retranchant n fois l'équivalent de réfraction de l'eau on avait celui du sel.

1° Quand on a pu déterminer l'équivalent de réfraction sur le sel solide et sur le sel dissous, on a trouvé qu'il était le même dans les deux cas (sel marin, sucre) ;

2° Des solutions de plusieurs substances organiques donnent exactement l'équivalent théorique de ces substances (acides formique et citrique) ;

3° L'équivalent d'un sel paraît être le même, qu'il soit dissous dans l'eau ou dans l'alcool ;

4° Il est indépendant de la quantité d'eau qui dissout le sel ;

5° Les nombres relatifs aux dissolutions métalliques paraissent indiquer que l'équivalent de réfraction de ces sels est composé de deux parties, l'une dépendant du métal et l'autre de l'élément électronégatif. Ainsi, par exemple, les quatorze sels de potassium étudiés ont des équivalents de réfraction qui varient de 17 à 80, ce qui constate l'influence de l'élément électronégatif ; mais, si on les compare aux sels de sodium du même genre, on trouve entre leurs équivalents une différence sensiblement constante et égale à 3,4 en faveur du potassium.

On peut encore comparer les sels du potassium avec ceux de l'hydrogène. La différence est de 4,3 pour les sels minéraux, et de 6,5 pour les sels organiques. Il en faut conclure, ce que d'autres faits avaient déjà établi, que l'hydrogène a deux équivalents de réfraction suivant qu'il entre dans les sels minéraux ou dans les sels organiques. Dans le premier cas, cet équivalent est 3,7, et dans le second il est 1,3. Ces nombres étant admis, il en résulte que l'équivalent du potassium est sensiblement 8, et celui du sodium 4,6. Les pouvoirs réfringents des deux métaux sont alors 0,205 et 0,200, c'est-à-dire qu'ils sont égaux.

M. Gladstone résume ses recherches dans un dernier tableau qui contient les équivalents de réfraction de treize métaux ; en y joignant les douze métalloïdes étudiés par M. Haagen ([1]), cela fait

([1]) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXI, p. 127.

vingt-cinq corps simples dont on connaît maintenant d'une manière approchée les équivalents de réfraction.

24. **Sur la transparence de l'air; par M. H. Wild** (¹).

Saussure est le premier qui ait cherché à mesurer la transparence de l'air, à l'aide d'un instrument qu'il a appelé *diaphanomètre*, et dont Beer a donné la théorie dans sa *Photométrie*. M. de la Rive a repris ces recherches en 1865, à l'aide d'un appareil nouveau dont il a publié récemment la description (²). M. Wild, dont les expériences remontent à 1866, a opéré à l'aide de son photomètre.

Cet instrument, qui ne diffère essentiellement du photomètre de Babinet que par l'emploi d'une autre plaque polariscopique (quartz de Savart), permet de déterminer le rapport des intensités de la lumière envoyée par deux sources différentes. Si ces deux sources ont des pouvoirs éclairants E et E', et si on les observe à des distances d et d' à travers l'air dont le pouvoir absorbant est a, elles enverront sur l'instrument des quantités de lumière dont le rapport R sera

$$R = \frac{E a^{d}}{E' a^{d'}}.$$

Les sources lumineuses étaient deux écrans carrés de papier, l'un de $0^{m},6$ et l'autre de $1^{m},20$ de côté. On les mettait d'abord tous deux à 6 mètres, et on déterminait le rapport

$$R_1 = \frac{E}{E'}.$$

Puis, laissant le petit écran immobile, on transportait le grand à 21 et à 36 mètres, et on déterminait les nouveaux rapports $R_1 a^{15}$ et $R_1 a^{30}$, ce qui donne deux déterminations de a. On trouve ainsi $a = 0,9961$; c'est la proportion de lumière transmise à travers une couche d'air d'un mètre, ce jour-là. Saussure avait trouvé 0,9997 et Schlagintweit, 0,9990. Le pouvoir absorbant de l'air

---

(¹) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXIV, p. 568.

(²) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXIV, p. 1221.

serait assez grand pour pouvoir être constaté dans des tubes de 2 mètres, si l'on en croit M. Wild.

25. **Sur la substance fluorescente du bois de Cuba, et sur l'analyse par la fluorescence; par M. F. Goppelsroder** (1).

Nous avons déjà parlé de la belle liqueur fluorescente qu'on extrait du bois de Cuba (2). Les deux principes que renferment le bois jaune, le Morin et le Maclurin donnent des dissolutions qui ne sont pas fluorescentes par elles-mêmes, mais qui le deviennent par l'addition d'un sel d'alumine, ainsi qu'on l'a déjà constaté dans le laboratoire de l'École Normale. M. Goppelsroder fonde sur cette remarque un procédé d'analyse pour reconnaître les traces de Morin dans une liqueur.

VI. — Actions moléculaires.

26. **Sur l'occlusion de l'hydrogène par les métaux; par M. Th. Graham** (3).

MM. H. Sainte-Claire Deville et Troost ont fait voir les premiers que les gaz pouvaient traverser des parois métalliques chauffées au rouge. M. Graham a démontré ensuite que plusieurs métaux, en tête desquels se place le palladium, puis le platine, pouvaient absorber et retenir l'hydrogène. La *Revue de Chimie* de ces *Annales* a rendu compte de ces curieuses expériences au t. XII, p. 505.

Cette *occlusion* de l'hydrogène par les métaux fut d'abord constatée lorsqu'on chauffait le métal, mais l'absorption du gaz était incertaine à basse température. Depuis lors, M. Cailletet, en expérimentant sur une mince feuille de fer plongée dans l'eau acidulée, a démontré d'une manière certaine l'absorption de l'hydrogène par le fer (4), mais seulement, à ce qu'il semblerait, à la faveur de l'action pénétrante de l'acide qui s'insinue, en même temps que le gaz, dans les pores du métal. Aujourd'hui, M. Graham

---

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXIV, p. 152-169.

(2) *Voir* notre première *Revue* au tome XIII de ces *Annales*, p. 464.

(3) *Philosophical Magazine*, t. XXXVI, p. 63-68. — *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXVI, p. 1014.

(4) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXVI, p. 847.

indique une nouvelle méthode de charger les métaux d'hydrogène à une basse température. Malgré l'intérêt puissant de ces belles expériences, je les analyserai brièvement, puisqu'on peut les lire dans les *Comptes rendus* de notre Académie des Sciences.

Quand on monte un élément de pile zinc et palladium dans l'eau acidulée, le palladium absorbe en une heure 173 fois son volume d'hydrogène.

Si l'on se sert d'une lame de palladium pour électrode négative d'un voltamètre, avec une pile de 6 éléments Bunsen, le palladium absorbe 200 volumes d'hydrogène, tandis que la même plaque chauffée dans l'hydrogène n'en conserve, après refroidissement, que 90 volumes. Pour l'extraire, il suffit d'employer le palladium comme électrode positive du voltamètre.

L'hydrogène occlus n'est plus un gaz, car il ne montre aucune tendance à s'échapper, même dans le vide. Si le métal a la forme d'un cylindre dans lequel on a fait le vide, l'hydrogène qui pénètre les parois ne les traverse pas pour se répandre dans l'intérieur.

Le platine présente les mêmes propriétés, mais à un degré bien moindre. Une électrode négative de platine n'absorbe que 2 volumes d'hydrogène; le gaz communique alors au métal ses propriétés polarisantes bien connues.

Le fer, au contact de l'acide dilué, absorbe un demi-volume d'hydrogène.

Le platine et le palladium, employés comme électrodes positives, n'absorbent pas trace d'oxygène.

La plus grande occlusion d'hydrogène s'observe avec le palladium en lamelles obtenues par dépôt galvanique. Ces lamelles ne renferment pas d'hydrogène occlus; mais, chauffées dans ce gaz à 100 degrés, puis refroidies, elles en retiennent 985 volumes : c'est presque un équivalent d'hydrogène pour un équivalent de palladium.

La perméabilité du palladium est particulière à l'hydrogène. En faisant passer à travers un petit tube de palladium chauffé au rouge un mélange à volumes égaux d'acide carbonique et d'hydrogène, ce dernier gaz traverse seul la paroi métallique.

27. **Sur la tension des lames liquides; par M. G. Van der Mensbrugghe** [1].

Depuis longtemps, on avait admis l'existence d'une force de contraction ou de tension à la surface des liquides. M. Lamarle a confirmé cette hypothèse en démontrant qu'elle était une conséquence des attractions moléculaires [2]; et, plus récemment, M. Dupré a donné une démonstration expérimentale de cette tension dans les lames liquides [3].

M. Van der Mensbrugghe s'est proposé de déterminer la forme qu'affecterait un fil placé sur une lame liquide et qui ne serait sollicité que par la tension de cette surface. Le calcul l'a d'abord conduit aux trois théorèmes suivants :

1° La tension du fil est en chaque point la même;

2° La courbe formée par le fil a partout le même rayon de courbure;

3° Le rapport de la tension du fil à son rayon de courbure est égal à la tension de la surface liquide.

Ces résultats ont été ensuite vérifiés par plusieurs expériences. Ayant produit une lame liquide dans un cadre rectangulaire de fil de fer, il a déposé sur cette lame un fil dont les extrémités étaient fixées à l'un des côtés du rectangle; puis, enlevant le liquide dans l'intérieur du fil, il a vu celui-ci prendre la forme d'un demi-cercle. Lorsque le fil était posé tout fermé sur la lame, en enlevant le liquide intérieur, le fil bordait la lame sous la forme d'un cercle parfait, etc., etc.

Dans un second paragraphe, l'auteur étudie les conditions d'équilibre d'un cercle en fil de fer suspendu à une lame liquide, comme dans une expérience bien connue de M. Plateau.

Dans un nouveau travail [4], il a étendu ses calculs à la tension des lamelles courbes. Dans ces surfaces, le plan osculateur est un

---

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXIII, p. 277. — *Bulletin de l'Académie de Bruxelles*, t. XXII (1866).

(2) *Annales de Poggendorff*, t. CXXVIII, p. 477. — *Bulletin de l'Académie de Bruxelles*, t. XXXV.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. VII, p. 246.

(4) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXIV, p. 455-468. — *Bulletin de l'Académie de Bruxelles*, t. XXIII.

plan tangent, et, d'après la deuxième loi de la tension, le rayon de courbure d'un fil posé sur la surface et soumis à la tension de la lame est constant : de là résulte une conséquence importante déjà signalée par M. Lamarle dans son Rapport sur le premier Mémoire de l'auteur. Concevons un plan normal par la tangente à la courbe formée par le fil en équilibre : d'après le théorème de Meusnier, « tout plan oblique mené par cette tangente coupe la surface suivant une courbe dont le rayon de courbure est égal à la projection sur ce plan du rayon de courbure de la section normale. » En appliquant ce théorème à la section faite par le plan osculateur de la courbe, on trouve que la section normale doit avoir un rayon de courbure infini. Il en résulte que les courbes formées par un fil flexible sur les lamelles liquides sont les courbes que M. Dupin nommait *asymptotiques* [1] et M. Michael Robert *génératrices* [2]. Mais alors se présente cette question intéressante : les lignes d'égale tension satisfont-elles à la condition du minimum de surface précédemment établie par M. Plateau dans son sixième Mémoire [3]? C'est là ce que l'auteur cherche à établir pour les surfaces planes, l'héliçoïde gauche à plan directeur et la caténoïde. Il vérifie les résultats de sa théorie par des expériences faites sur des lames de liquide glycérique.

28. **Sur les constantes de la capillarité dans les corps solides; par M. G. Quincke** [4].

On est assez généralement d'accord pour reconnaître que les actions moléculaires dans les liquides produisent à la surface une augmentation de densité et, par suite, une tension que les expériences rapportées plus haut mettent bien en évidence. Cette tension superficielle doit exister, suivant M. Quincke, non-seulement dans les liquides, mais encore dans les solides. Il en résulte que la formule qui représente la ténacité d'un fil métallique doit se composer de deux termes proportionnels, l'un à la section et l'autre à la circonférence. C'est là ce qu'avait déjà reconnu Kar-

---

(1) *Développements de Géométrie*, p. 189.
(2) *Journal de Liouville*, t. XI, p. 302.
(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXIV, p. 473.
(4) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXIV, p. 356-368.

masch, car ses expériences sur la ténacité l'ont conduit à la formule

$$T = \alpha.2\pi R + \beta.\pi R^2,$$

T étant la ténacité d'un fil de rayon R, et α et β étant des constantes.

Suivant M. Quincke, α est la constante de la capillarité des corps solides (?), et il la détermine au moyen des expériences de Karmasch.

Il en trouve une seconde valeur, en la déduisant du rayon r des gouttes qui se détachent une à une d'un fil en fusion. Le poids P de ces gouttes étant

$$P = \alpha.2\pi r.$$

La hauteur h, à laquelle le liquide de densité d peut s'élever contre une paroi qu'il mouille, est, d'après Poisson,

$$h = \sqrt{\frac{2\alpha}{d}}.$$

29. **Sur la capillarité des dissolutions salines; par M. Buliginski, de Moscou** [1].

Les expériences qui font l'objet de ce Mémoire ont été faites dans le laboratoire de M. Magnus, à Berlin, par un procédé semblable à celui qu'avait employé Gay-Lussac. Elles ont porté sur des dissolutions de salpêtre et de sel ammoniac à différents degrés de concentration, dont on mesurait l'ascension dans trois tubes capillaires différents.

Les hauteurs des colonnes soulevées dépendant de la température, on les a ramenées à une température uniforme de 15 degrés par une formule empirique de correction, qui suppose la diminution de hauteur proportionnelle à l'accroissement de la température.

Dans un même tube capillaire, l'eau s'élève plus que les dissolutions de salpêtre et moins que les dissolutions de sel ammoniac, et la différence est d'autant plus grande que le sel est plus concentré.

Si l'on multiplie les hauteurs observées à 15 degrés par la den-

---

[1] *Annales de Poggendorff*, t. CXXXIV, p. 440-454.

sité des liquides à la même température, on obtient les *constantes de la capillarité.*

En désignant ces constantes par C, celle de l'eau étant 100, on trouve qu'elles croissent proportionnellement au poids P de sel dissous dans 1 gramme de la dissolution, de sorte qu'on peut les représenter par la formule

$$C = 100\,(1 + Kp),$$

K étant égal à 0,1628 pour le salpêtre et à 0,3895 pour le sel ammoniac.

30. **Sur la gutta-percha; par M. E. Reusch** (¹).

Un cylindre de gutta-percha de 3 à 4 millimètres de diamètre peut, par une traction convenable, s'allonger de manière à prendre une longueur double ou triple. Si en ce moment on le plonge dans l'eau chaude, il revient à sa longueur primitive par une sorte de mouvements vermiculaires. Les changements de volume produits par l'immersion de cette substance dans l'eau chaude sont des plus singuliers; l'auteur en cite plusieurs exemples.

M. Joule a montré que le caoutchouc vulcanisé, brusquement étiré, s'échauffe, tandis que la gutta-percha se refroidit comme les fils métalliques (²). M. Reusch trouve, au contraire, que la gutta-percha s'échauffe notablement. Il faut donc que les deux physiciens n'aient pas opéré sur la même substance.

M. Tyndall, dans son beau livre sur la Chaleur, rapporte une expérience dans laquelle une bande de caoutchouc échauffé se raccourcit. Suivant M. Reusch, la gutta-percha, dans ces circonstances, commence à se contracter, puis ensuite s'allonge sous le poids qui la tend.

Puisque l'occasion s'en présente, je suis bien aise de revenir sur cette expérience de M. Tyndall, parce que je l'ai citée sans la discuter dans mon Rapport sur les progrès de la thermodynamique. Cette expérience est trop compliquée pour qu'on soit en droit d'en conclure, comme on le fait généralement, que le caoutchouc est un de ces corps singuliers dont le volume diminue quand

(¹) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXIV, p. 315-321.
(²) *Philosophical Magazine*, t. XIV, p. 227 (1857).

on les chauffe. Les recherches si délicates et si précises de M. Fizeau prouvent que ce corps rentre dans la règle générale et qu'il se dilate par la chaleur.

31. **Sur les couronnes de fumée; par le professeur Robert Ball** ([1]).

Ceci est la répétition d'une bien vieille expérience. Dans une boîte de 2 pieds cubes, fermée d'un côté par une toile tendue et ayant de l'autre côté un trou de 8 pouces de diamètre, on introduit de la fumée. Un coup frappé sur la toile fait sortir de la boîte une belle couronne. La fumée peut être produite par du phosphore en combustion, ou par le mélange des gaz ammoniac et chlorhydrique, ou par le premier gaz qu'on lance sur le second. Lancées sur un faisceau de lumière, ces couronnes font un bel effet.

J'ai dit que cette expérience était vieille. M. Reusch l'a décrite en 1860 ([2]). Il introduit de la fumée de tabac dans un cylindre de verre fermé d'un côté par une membrane de caoutchouc et de l'autre par un carton percé d'un trou, puis il renverse ce tube sur un vase plus grand. En pressant avec le doigt sur la membrane, on voit une belle couronne de fumée descendre dans le vase inférieur, et quand on enlève le doigt, une seconde couronne remonte dans le vase supérieur.

M. Reusch décrit un autre appareil pour produire ces couronnes avec des liquides, de sorte que ce serait là la forme générale de la veine fluide toutes les fois qu'elle s'échappe sous une pression partant d'un point unique.

Les mêmes expériences avaient été faites en 1858 par M. W. B. Rogers en Amérique ([3]), et sans doute qu'on pourrait les faire remonter encore plus loin.

32. **Sur la nouvelle expérience de Kommerell; par M. Mohr** ([4]).

Il paraît que, sous la Terreur, les Parisiens s'amusaient, même dans la rue, avec un joujou que les Anglais avaient rapporté de l'Inde en 1791, et que, malgré l'abandon de la mode, on voit en-

---

([1]) *Philosophical Magazine*, t. XXXVI, p. 12-14.
([2]) *Annales de Poggendorff*, t. CX, p. 309.
([3]) *Americ. Journ. of Sciences and Arts*, t. XXVI.
([4]) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXIV, p. 312-314.

core quelquefois entre les mains de nos enfants : c'est une poulie pourvue d'une gorge profonde, dans laquelle s'enroule une corde. Quand, tenant la corde par une de ses extrémités, on laisse tomber la poulie, la corde se déroule, et si alors on lui donne une légère secousse, on voit la corde s'enrouler en sens contraire et la poulie remonter jusqu'à la main. Ce joujou offre une analogie évidente avec l'expérience de Kommerell décrite dans notre précédente *Revue* (¹).

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 4ᵉ série, t. XIV, p. 555.

TABLE DES MATIÈRES.

TOME XV (4e SÉRIE).

Pages.

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER;
PAR M. WURTZ.

Pages.

REVUE DES TRAVAUX DE PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER;

PAR M. BERTIN.

PLANCHES.

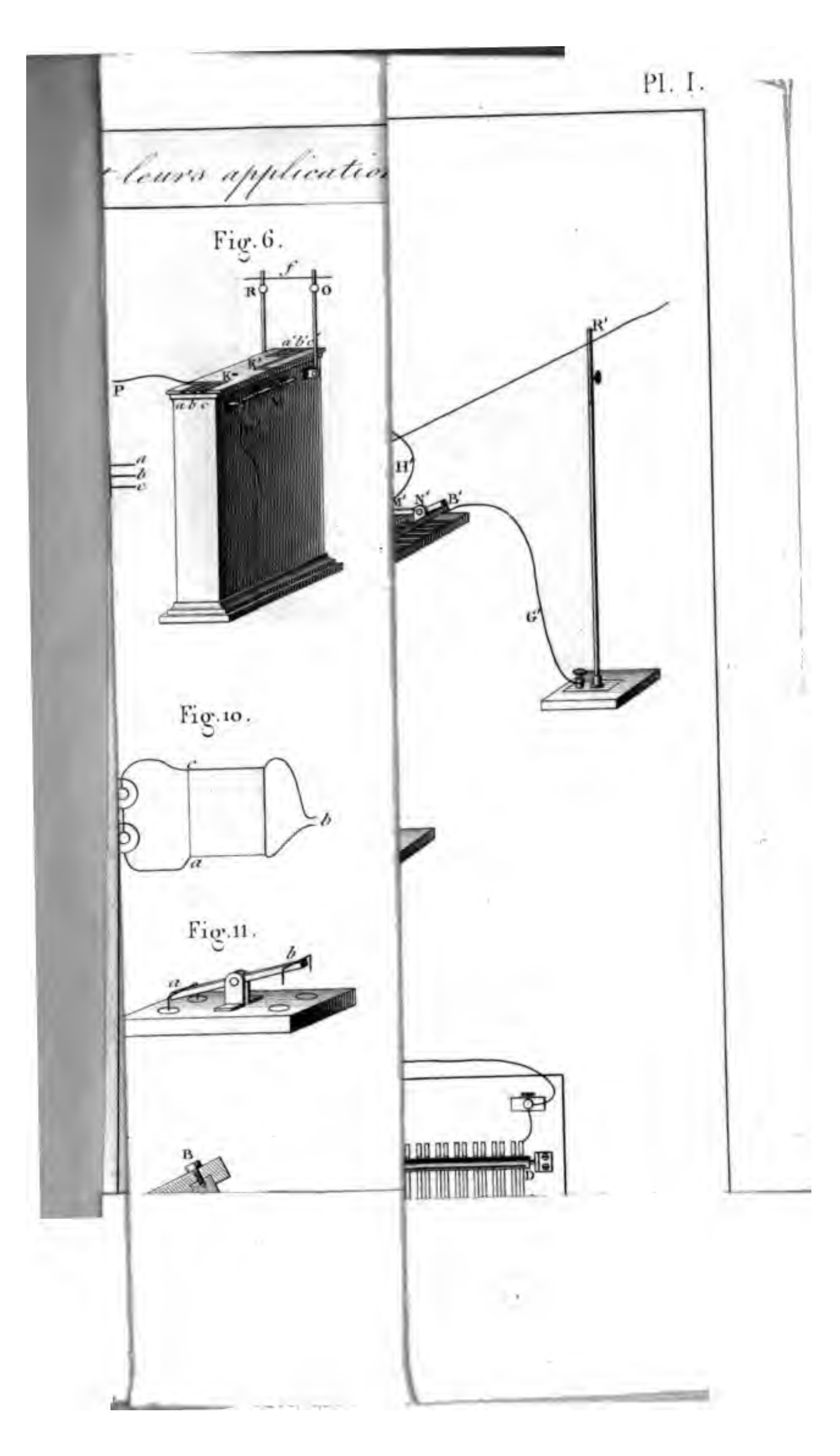
Pl. I. — Recherches sur les courants secondaires et leurs applications.

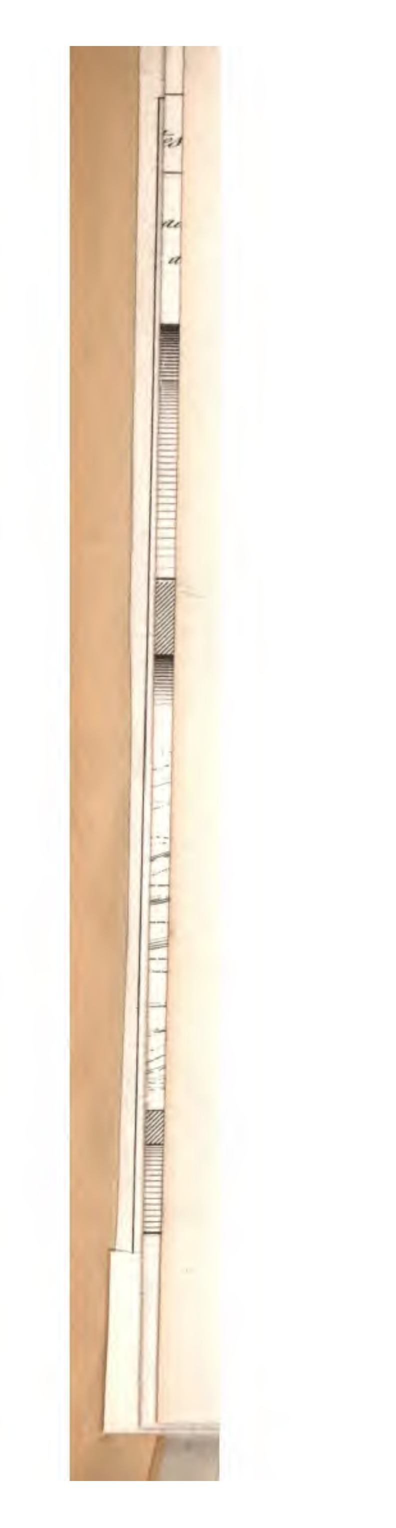
Pl. II. — Application des hydrocarbures liquides (pétrole, goudron, huile lourde) à l'obtention des hautes températures et au chauffage des machines à vapeur.

Pl. III. — De l'altération des doublages de navires et des moyens d'en préjuger la nature.

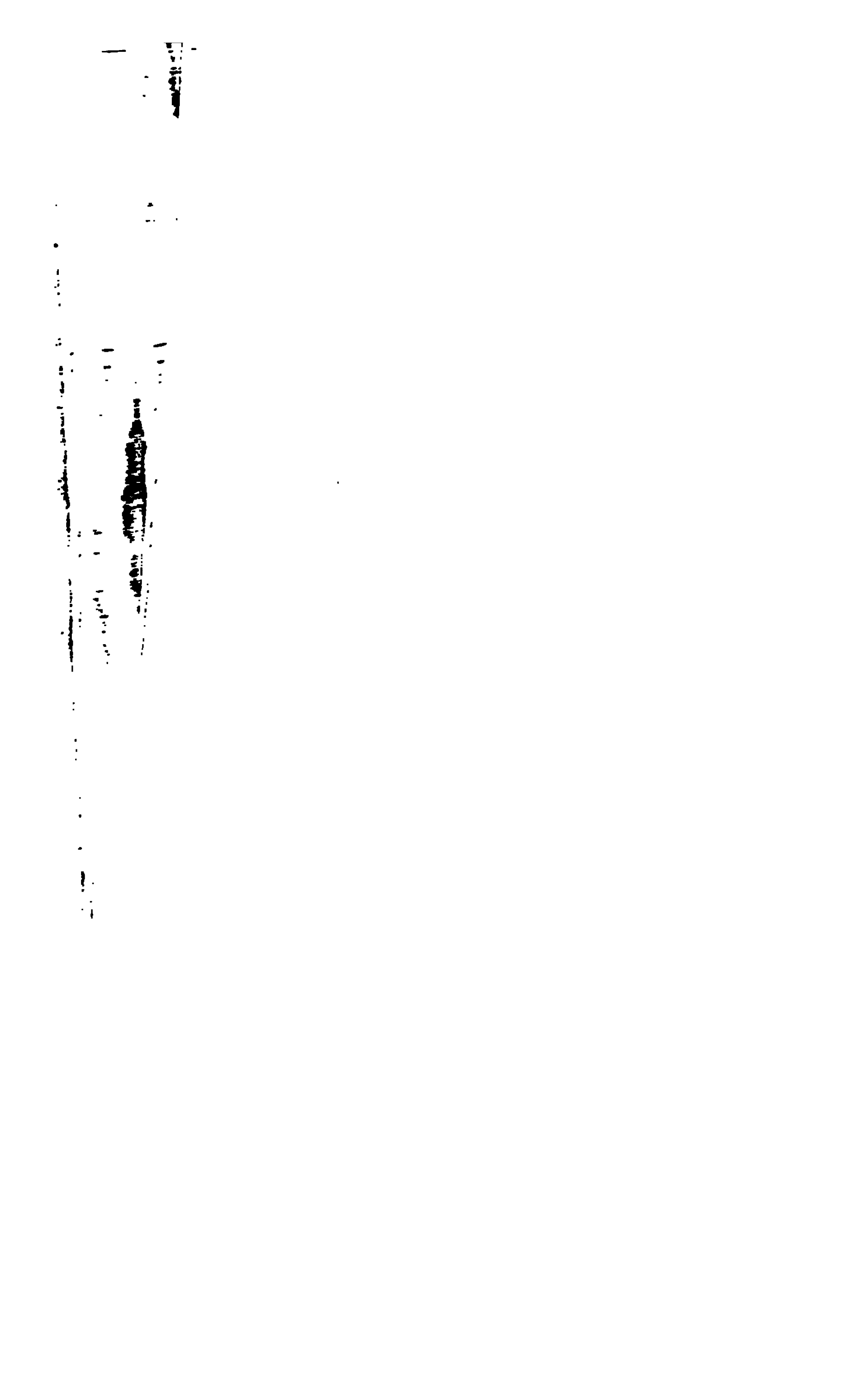
FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME QUINZIÈME (4e SÉRIE).

PARIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
Rue de Seine-Saint-Germain, 10, près l'Institut.


leurs application
Fig. 6.
f
R
O
a'b'c'
K'
K
P
a b c
a
b
c
R'
H'
M'
N'
B'
G'
Fig. 10.
c
b
a
Fig. 11.
b
a
B
D







LIBRAIRIE DE VICTOR MASSON ET FILS

Place de l'École-de-Médecine, à Paris

ŒUVRES D'É. VERDET

PUBLIÉES PAR LES SOINS DE SES ÉLEVES

8 vol. grand in-8

IMPRIMÉS PAR L'IMPRIMERIE IMPÉRIALE, AVEC PRÈS DE 1,000 FIGURES DANS LE TEXTE TOUTES DESSINÉES ET GRAVÉES SPÉCIALEMENT POUR CETTE PUBLICATION

Prix, pour les souscripteurs aux Œuvres complètes : 75 fr.

CHAQUE PARTIE EST VENDUE SÉPARÉMENT

En livrant à la publicité les mémoires scientifiques de M. Verdet et les cours professés par lui, il importe de faire connaître au lecteur le plan qui a été suivi et les motifs qui en ont déterminé le choix.

L'héritage scientifique de ce savant comprend surtout des notes et des rédactions de cours ; sans doute, elles auraient pu lui servir à préparer un traité général de physique, mais, pour réaliser une œuvre pareille, aucune collaboration ne pouvait le remplacer. On a dû se borner à reproduire dans le meilleur ordre possible les leçons recueillies par ses élèves, en évitant les répétitions qu'auraient entraînées la publication de cours faits sur les mêmes sujets à des auditoires différents. Il est résulté de là une série d'études d'inégale importance; mais chacune des parties est complète, suivant un programme déterminé, et il a paru que, telle qu'elle est, cette publication ne serait pas inutile à la science ou indigne de la mémoire de M. Verdet. On y retrouvera certainement l'empreinte de cette haute érudition, de cette méthode sûre, de cette exposition limpide qui caractérisaient son enseignement.

C'est aux élèves de M. Verdet qu'il appartenait de reconstruire l'œuvre du maître; les souvenirs récents de son enseignement et de sa méthode, leurs relations personnelles avec lui, rendaient leur coopération indispensable. Les travaux dus à plusieurs d'entre eux, devenus aussi des maîtres, ne pouvaient laisser aucun doute sur la manière dont ils s'acquitteraient de cette tâche. Ils l'ont

prise à cœur dans un sentiment de généreuse et touchante affectio mettant le soin le plus scrupuleux à s'effacer eux-mêmes po reproduire, avec les idées propres à l'auteur, sa forme littérai simple et large, concise et forte.

Avant de fixer la part que chacun d'eux a prise à l'œuvre gén rale, qu'il nous soit permis de leur associer dans le sentiment d'u vive et profonde reconnaissance MM. Henry Sainte-Claire Devill de la Rive, Pasteur, Briot, Bertin, Bertrand, Gavarret, Grandea Cornu, L. Fresnel, dont les conseils, les témoignages d'intérêt le concours dévoué ont facilité le choix d'un plan définitif et la pr paration de cette entreprise délicate.

L'ensemble de la publication comprend huit volumes.

Le tome Ier renferme, avec la notice que M. de la Rive consacrée à la mémoire de l'auteur et à l'appréciation de s œuvres, les travaux originaux de M. Verdet, dispersés dans div recueils, depuis sa thèse de docteur ès sciences jusqu'à l'introdu tion aux Œuvres de A. Fresnel, dont il avait terminé le manusc peu de temps avant sa mort. Publiée avec l'édition des Œuvres A. Fresnel sous les auspices du ministère de l'instruction publiq cette introduction avait été imprimée par les soins de MM. L. Fr nel, Gavarret et Cornu. M. Mascart, ancien élève de l'École no male, s'est chargé de revoir les épreuves de ce volume.

Les tomes II et III comprennent le cours de l'École polytec nique. Ce cours suit un programme déterminé, qui est complet deux années; il avait été autographié pour les élèves de l'École, su des rédactions fournies par M. Verdet. Certaines parties de ces r dactions étaient trop sommaires pour être livrées, telles quelle au public. En effet, le professeur ne se contentait pas d'expos l'état de la science, souvent il supposait connus les résultats défin tivement acquis, et n'insistait que sur les questions en litig d'où un jugement ferme et une critique sûre pouvait faire jail quelque lumière nouvelle[1].

[1] C'est par là surtout que cette publication aura sa place marquée à côté d aités classiques antérieurs.

M. Fernet, répétiteur à l'École polytechnique, et ancien élève de l'École normale, s'est chargé de revoir ces deux volumes, il a cherché à mettre dans l'ensemble une harmonie qui en rendît la lecture facile à d'autres qu'aux seuls auditeurs du cours; ses retouches ont été faites avec un tact minutieux et un grand respect de la forme adoptée par l'auteur.

Les nécessités d'un programme rédigé en vue de certaines applications ne permettaient pas au professeur de l'École polytechnique de donner un égal développement à toutes les questions qui sont du domaine de la physique; on a donc pensé qu'il serait utile de compléter ces deux volumes par un troisième comprenant des conférences données à l'École normale sur des questions qui n'auraient pas reçu de développement dans les deux précédents; M. Gernez, ancien élève de l'École normale et professeur de physique au lycée Saint-Louis, a accepté cette tâche, dont on appréciera certainement l'utilité.

Les tomes V et VI forment un cours de physique supérieure, et traitent de l'optique physique. Ils ont été confiés à M. Levistal, docteur ès sciences, ancien élève de l'École normale, qui a rendu un si remarquable hommage à la mémoire de son maître, dans la séance annuelle de la Société des amis des sciences. M. Levistal a rattaché avec bonheur dans un même ensemble un cours professé par M. Verdet, à la Sorbonne, et deux cours faits à l'École normale.

Enfin les tomes VII et VIII comprennent l'exposé de la théorie mécanique de la chaleur. Les deux leçons faites par M. Verdet, à la Société chimique, en 1862, ont été réimprimées en tête du volume comme une introduction naturelle. MM. Prudhon et Violle, anciens élèves de l'École normale, ont mis tous leurs soins à cette œuvre de prédilection de M. Verdet. Ils se servis de notes détaillées et prises par eux aux cours professés par M. Verdet à la Sorbonne, en 1864 et 1865, et dont la rédaction avait été faite d'après le désir de leur maître, pour servir à une publication qu'il se proposait de faire tout de suite à cause de l'actualité du sujet.

On trouvera en tête de chaque partie un avant-propos qui fixera

d'une manière précise la part de travail personnel de chaque co laborateur, soit dans le texte lui-même, soit sous forme de notes de bibliographies.

Tous ceux qui ont connu M. Verdet trouveront peut-être une l cune dans cette publication : le savant seul y est mis en lumière avec la mémoire de ses contemporains s'éteindra le souvenir de s connaissances encyclopédiques, qu'éclairaient un goût si fin, une remarquable lucidité. Ce qu'il savait, jugeait, critiquait et comp rait si bien, M. Verdet le livrait à la conversation. Quelqu lettres, des notes à peine rédigées, n'auraient pu donner une id suffisante de ce côté de son esprit. On avait eu aussi la pensé de réunir les plus importants de ses articles de critique d'analyse des travaux étrangers publiés dans les *Annales* *chimie et de physique*, articles dont un de ses biographes a pu di avec vérité qu'ils constituaient sa véritable originalité et qu'i avaient tenu en haleine la science française ; mais la nature trans toire d'une pareille œuvre déjà connue par les savants, et destinée perdre d'année en année son intérêt d'actualité, a empêché l'exécu tion de ce dessein. La publication, dont on vient d'indiquer le plan tout en servant les intérêts de la science, sera ainsi en harmoni avec le caractère de l'auteur, trop consciencieux et trop droit pou ne pas redouter même l'apparence d'une amplification donnée à s titres scientifiques.

J. S.

Paris, 15 avril 1868.

CONDITIONS DE LA PUBLICATION

Le prix des huit volumes est fixé à 75 francs pour les souscripteurs à l'o vrage complet. Chaque partie sera vendue séparément 12 francs le volume.

Le tome II (premier du Cours de l'Ecole polytechnique) est en vente. L tome III est sous presse.

Les tomes VII et VIII (Théorie mécanique de la chaleur), paraîtront, le pre mier à la fin du mois de mai, le second à la fin du mois d'octobre.

Les tomes V et VI, déjà en partie imprimés, seront aussi très-prochaineme publiés.

Toute la publication sera complète dans le délai d'une année.

V. M. ET F.

PARIS. — IMP. SIMON RAÇON ET COMP., RUE D'ERFURTH 1.

